

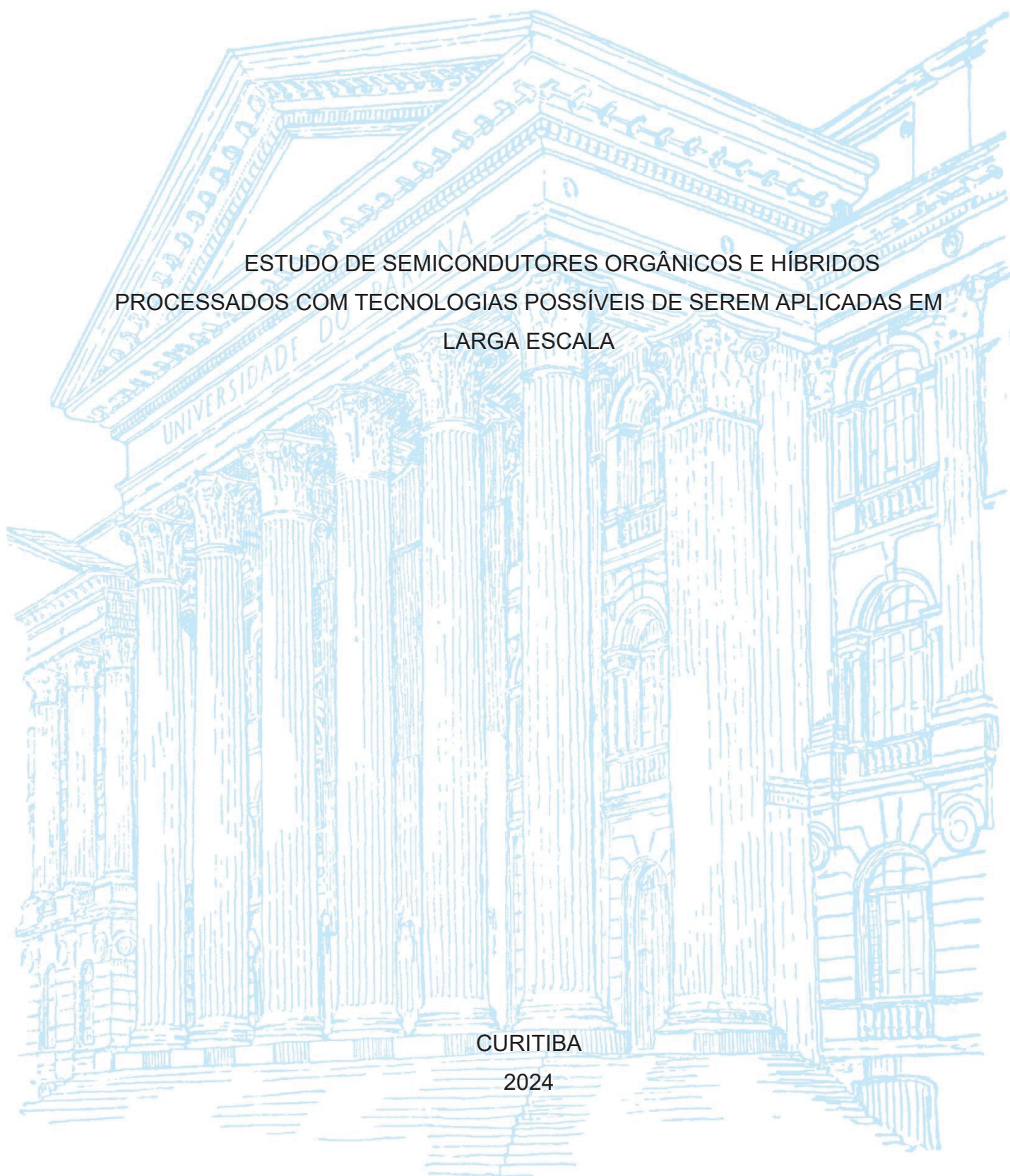
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

TALITHA RAMOS CANABARRA DOS SANTOS

ESTUDO DE SEMICONDUTORES ORGÂNICOS E HÍBRIDOS
PROCESSADOS COM TECNOLOGIAS POSSÍVEIS DE SEREM APLICADAS EM
LARGA ESCALA

CURITIBA

2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
TALITHA RAMOS CANABARRA DOS SANTOS

ESTUDO DE SEMICONDUTORES ORGÂNICOS E HÍBRIDOS
PROCESSADOS COM TECNOLOGIAS POSSÍVEIS DE SEREM APLICADAS EM
LARGA ESCALA

Tese apresentada a ao curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutora em Física.

Orientadora: Prof. Dra. Lucimara Stolz Roman

CURITIBA
2024

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

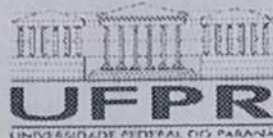
Santos, Talitha Ramos Canabarra dos
Estudo de semicondutores orgânicos e híbridos processados com
tecnologias possíveis de serem aplicadas em larga escala / Talitha Ramos
Canabarra dos Santos. – Curitiba, 2024.

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. Geração de energia fotovoltaica. 2. Pressão atmosférica. 3. Método sol-
gel. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em
Física. III. Roman, Lucimara Stolz. IV . Título.

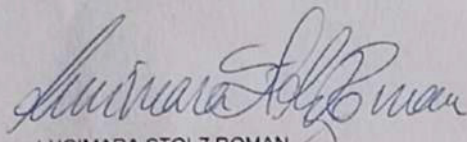


TERMO DE APROVAÇÃO

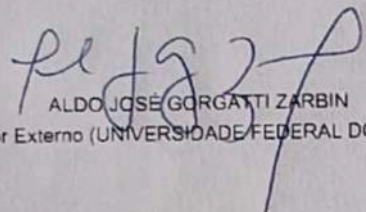
Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **TALITHA RAMOS CANABARRA DOS SANTOS** intitulada: "**Estudo de Semicondutores Orgânicos e Híbridos Processados com Tecnologias Possíveis de Serem Aplicadas em Larga Escala**", sob orientação da Profa. Dra. LUCIMARA STOLZ ROMAN, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

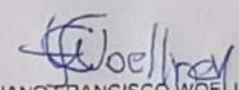
A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 17 de Setembro de 2024.


LUCIMARA STOLZ ROMAN
Presidente da Banca Examinadora


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


ALDO JOSÉ GORGATTI ZARBIN
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)


CRISTIANO FRANCISCO WOELLNER
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo.

Aos meus pais, por continuar me apoiando em tudo e sendo o meu alicerce em todas as vezes que eu pensei em parar e desistir dos meus objetivos. Todas as minhas conquistas são deles também.

À Prof. Lucimara, por ter aceitado me orientar durante o doutorado, por sempre me ouvir e me direcionar, mesmo estando extremamente atarefada com diversas obrigações. Agradeço por confiar em mim e me apoiar sempre.

Aos meus amigos Kaike e Mylena, por toda a ajuda, me incentivando a ir atrás dos meus objetivos pessoais e profissionais. À minha amiga Letícia por dividir comigo os momentos mais importantes da minha vida há anos. À minha amiga Carla que me acompanhou desde o início da minha caminhada na UFPR. Aos meus amigos Morgana, Murilo e João, sem vocês a vida na pós graduação seria muito difícil. À Bianca, por ter me acompanhado no início do doutorado. Ao pessoal do DINE, em especial a Maiara, Julia e Marcos.

Ao prof. Davide, que me fez sentir acolhida durante meu período em Belfast. Aos amigos de Belfast, Prof. Paul, Ankur, Natalie, Ganguly, Bugce, Débora, Raquel e John. Aos amigos do Student Roost, Caoimhe, Erin, Emir e Afsar. Aos amigos do Beat, Matt, Monica, Susan e Alcha que me ensinaram a tocar samba em Belfast (vergonha da brasileira rsrs) e pelas trilhas. Ao prof Guillaume que me recebeu muito bem em seu laboratório em Bordeaux e também a todos os amigos que fiz lá, em especial a Chélia, Rebecca, Bea e Sara.

À Prof. Camilla, pela experiência no estágio em docência, e em todas as conversas e conselhos. Ao departamento de pós-graduação em Física, especialmente o secretário Leandro e o Prof. Cristiano (antigo coordenador). À Prof. Silvana, Prof. Pedro e Eliane do Laboratório de Anatomia da Madeira.

Aos Prof. Guinther, Dr. Leandro, Prof. Marlus, Prof. Camilla, Prof. Aldo, Prof. Cristiano e Prof. Luana pela disponibilidade em participar da banca de qualificação, pré-defesa e defesa, contribuindo para o aperfeiçoamento deste trabalho.

A todos que me ajudaram, direta ou indiretamente.

Ao Cnpq e CAPES, pelo auxílio financeiro e a oportunidade de fazer parte deste projeto.

“Com grandes poderes vêm grandes responsabilidades”

(Tio Ben)

RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de métodos eficientes e economicamente viáveis para a produção em larga escala de dispositivos eletrônicos, sensores de gás e células fotovoltaicas. Foram utilizadas técnicas de tratamento por plasma de pressão atmosférica e revestimento por slot-die para a deposição de materiais funcionais, buscando otimizar o desempenho e acessibilidade desses dispositivos. Inicialmente, foram realizadas modificações nas superfícies de substratos de PET por plasma frio, resultando em um aumento de 60% na molhabilidade e redução das ligações C–H, com estabilidade ao longo de uma semana. Esses resultados indicam o potencial do sistema Piezobrush para aplicações industriais. Na sequência, foram desenvolvidos sensores de gás com filmes finos de ZnO e PEDOT depositados por slot-die. Verificou-se que maiores proporções de PEDOT resultam em menor rugosidade e uniformidade dos filmes, proporcionando respostas ao metanol em substratos de vidro e PET à temperatura ambiente, com boa repetibilidade e baixa temperatura de operação, mostrando viabilidade para substratos flexíveis. Tratamentos com microplasma foram aplicados a QDs de MoS₂, promovendo alterações nas propriedades ópticas e energéticas, como o aumento do *bandgap* e do nível de Fermi, com estabilidade em soluções aquosas e de etanol. Tais modificações evidenciam o potencial do microplasma para controle de interfaces em nanomateriais. A integração de QDs de MoS₂ em dispositivos de perovskita resultou em alinhamento tipo I, favorecendo a separação e coleta de cargas, o que aponta para células solares de QDs de alta eficiência, com potencial de otimização para outros pares de materiais. Por fim, a produção de filmes de ZnO pelo método sol-gel foi otimizada quanto à razão entre precursores, concentração de ZnO e atmosfera de formação, fatores críticos para a qualidade e morfologia dos filmes, com ampla aplicabilidade. Conclui-se que este estudo contribui para o avanço sustentável e escalável de dispositivos eletrônicos e fotovoltaicos, demonstrando a eficácia de abordagens inovadoras para fabricação desses sistemas.

Palavras-chave: dispositivos eletrônicos; sensores de gás; células fotovoltaicas; plasma de pressão atmosférica; revestimento slot-die; microplasma; MoS₂; ZnO; sol-gel.

ABSTRACT

This work presents the development of efficient and economically viable methods for the large-scale production of electronic devices, gas sensors, and photovoltaic cells. Atmospheric pressure plasma treatments and slot-die coating techniques were employed for the deposition of functional materials, aiming to optimize the performance and accessibility of these devices. Initially, modifications were made to PET substrate surfaces using cold plasma, resulting in a 60% increase in wettability and a reduction in C–H bonds, with stability observed over one week. These results indicate the potential of the Piezobrush system for industrial applications. Following this, gas sensors were developed using thin films of ZnO and PEDOT deposited by slot-die. It was found that higher proportions of PEDOT led to lower roughness and film uniformity, providing methanol response values on glass and PET substrates at room temperature, with good repeatability and low operating temperature, demonstrating viability for flexible substrates. Microplasma treatments were applied to MoS₂ QDs, promoting changes in optical and energetic properties, such as an increase in bandgap and Fermi level, with stability in aqueous and ethanolic solutions. These modifications highlight the potential of microplasma for interface control in nanomaterials. The integration of MoS₂ QDs in perovskite devices resulted in a type-I alignment, favoring charge separation and collection, pointing towards high-efficiency QD solar cells with optimization potential for other material pairs. Finally, ZnO film production via the sol-gel method was optimized regarding precursor ratio, ZnO concentration, and formation atmosphere, which are critical factors for film quality and morphology, with broad applicability. In conclusion, this study contributes to the sustainable and scalable advancement of electronic and photovoltaic devices, demonstrating the effectiveness of innovative approaches for the fabrication of these systems.

Keywords: electronic devices; gas sensors; photovoltaic cells; atmospheric pressure plasma; slot-die coating; microplasma; MoS₂; ZnO; sol-gel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Gráfico do NREL destacando as tecnologias solares emergentes.	19
Figura 2: Representação de um sistema de plasma em pressão atmosférica e suas possíveis aplicações. Adaptado de [13].	20
Figura 3: Representação dos processos de deposição adaptáveis ao método <i>roll-to-roll</i> (a) <i>spray-coating</i> , (b) <i>slot-die coating</i> e (c) <i>blade-coating</i>	21
Figura 4: Representação das simetrias das diferentes hibridizações do carbono, (a) sp^3 , (b) sp^2 e (c) sp , com os respectivos ângulos de ligações.	24
Figura 5: (a) Ligação dupla entre dois átomos de carbono. Os orbitais híbridos sp^2 se sobrepõem frontalmente para a formação de uma ligação σ e os dois orbitais p_z formam a ligação π . (b) Níveis de energia de um diagrama de orbital molecular em uma ligação dupla entre carbonos. A diferença de energia entre estados ligante e anti-ligante(*) é menor em uma ligação π comparada a uma ligação σ [17].	26
Figura 6: Estrutura cristalina de perovskita cúbica com octaedros BX_6 compartilhando vértices, com um ângulo de ligação B-X-B de 180° e a cavidade cuboctaédrica ocupada por A.	27
Figura 7: Diagrama de Perrin-Jablonski e ilustração das posições relativas dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência. Retirado de [33].	29
Figura 8: Representação esquemática de três tipos de éxcitons: a) éxciton Frenkel, b) éxciton intermediário, também chamado de éxciton de transferência de carga e c) éxciton Mott Wannier. Os círculos representam as unidades moleculares.	30
Figura 9: Diagrama de níveis de energia para a interface metal/semicondutor. A situação representada em (a) indica a formação de um contato retificador, com o aparecimento da barreira “Schottky”. Em (b) a situação é representada para a formação de um contato ôhmico. Na figura, n.v. significa nível de vácuo.	32
Figura 10: Representação de um dispositivo fotovoltaico em bicamada.	32
Figura 11: Esquema de um dispositivo com estrutura heterojunção indicando os materiais doadores (D) e aceitadores de elétrons (A).	33
Figura 12: (a) Representação esquemática de uma célula solar e (b) representação dos níveis de energia e transporte de elétrons e buracos.	34
Figura 13: Curva característica $J \times V$ de um OSC no escuro e sob iluminação. O ponto onde o produto entre a densidade de corrente e voltagem for maximizado ($J_{max} \times V_{max}$) resulta no ponto de potência máxima de saída do dispositivo.	35

Figura 14: a) Representação de um circuito equivalente de um dispositivo fotovoltaico. Representação simbólica de b) fonte de corrente, c) diodo e d) resistência elétrica.	36
Figura 15: Na figura temos uma simulação que mostra a mudança do comportamento da curva característica, devido a elementos resistivos. Veja que a R_{sh} afeta a inclinação da curva no início, próximo à $V = 0$, enquanto que, R_s altera a inclinação no final, próximo à $V = V_{oc}$ [41].	37
Figura 16: Curvas características de resposta de sensores de gás	38
Figura 17: Diagrama esquemático da interação de adsorção (a), Absorção (b) e a adsorvente e adsorvato (c).	39
Figura 18: Representação esquemática do processo de (a) fisissorção e (b) quimissorção, e (c) curva de energia potencial versus a distância durante estes processos (Adaptada de [44]).	39
Figura 19: Representação das 6 Isotermas da IUPAC (Adaptado de [48])	40
Figura 20: Estruturas cristalinas de ZnO: sal-gema cúbico (a), blenda cúbica de zinco (b) e wurtzita hexagonal (c). As esferas sombreadas em cinza e preto representam átomos de zinco e oxigênio [53].	42
Figura 21: Representação gráfica da estrutura do MoS ₂ em camadas e em pontos quânticos. Adaptado de [59].	43
Figura 22: a) Representação do método <i>Slot-die coating</i> , e exemplo das 3 peças de um <i>slot-die head</i> . (a) a parte da frente do <i>slot-die head</i> com uma fenda, (b) a lâmina de aço como guia de menisco, (c) a parte de trás do <i>slot-die head</i> .	45
Figura 23: Representação da distribuição do potencial de descarga entre os eletrodos de um sistema elétrico de banda utilizado em processo de plasma (a) antes da aplicação de potencial, (b) durante a aplicação de potencial e (c) durante a geração da região de brilho.	49
Figura 24: Diferentes tipos de sistemas de plasma à pressão atmosférica: descarga de barreira dielétrica (a), jatos de plasma (b) e descarga corona (c). As estruturas cinzas escuro são os eletrodos, cinza claro é o material dielétrico, lilás é a região de plasma e azul claro é a amostra.	53
Figura 25: Interações plasma-superfície. (Adaptado de [81])	55
Figura 26: Esquema do MEV.	56
Figura 27: Esquema de FTIR.	59
Figura 28: Processo de método de medida Kelvin (a) antes da aproximação da ponta e amostra (b) durante a aproximação e (c) após a aproximação.	60

Figura 29: Esquema da medida de molhabilidade de superfície	62
Figura 30: Esquema do equilíbrio trifásico sólido-fluído-fluído.	62
Figura 31: Imagem do (a) sistema de plasma utilizado <i>Piezobrush PZ2-I</i> da <i>Relyon</i> e (b) imagem representando a configuração de tratamento utilizada.....	66
Figura 32: Imagens de MEV do substrato de PET a) não tratado e com b) 5 segundos de tratamento por plasma frio.....	67
Figura 33: Ângulo de contato entre PET e água em função do tempo de tratamento da amostra com plasma frio. (a) Logo após o tratamento. (b) Após 7 dias do tratamento.	68
Figura 34: (a) configuração do método de avaliação do tamanho da área tratada e (b) comparação entre duas amostras tratadas.	68
Figura 35: Espectros FTIR de PET puro e tratados por 15, 60 e 180 segundos.....	69
Figura 36: Eletrodo interdigitado com canais de 80 μ m de largura, com 0,6 cm de comprimento e 0,3 cm de largura feito em substrato de (a) PET e em (b) vidro.	75
Figura 37: a) Impressora da FOM Technologies usada neste trabalho b) Slot-die head e c) guia de menisco utilizado na deposição deste trabalho, com as dimensões de revestimento.....	76
Figura 38: (a) Deposição da camada ativa para medidas de caracterização experimentais, (b) para produção dos eletrodos, e sensores produzidos pelo método slot-die coating (c) em PET e (d) em vidro com os conectores colados.....	77
Figura 39: Equipamento desenvolvido para caracterização elétrica de sensores [42].	78
Figura 40: Imagens de MEV com aproximação de 10 μ m e <i>insets</i> de 200 nm de (a) ZnO puro; (b) PEDOT:PSS@ZnO 1:1 (c) PEDOT:PSS@ZnO 2:7 (d) PEDOT:PSS.	80
Figura 41: Espectro de absorção dos filmes de ZnO puro e dos compósitos de ZnO:PEDOT:PSS.....	81
Figura 42: Espectro de FTIR do compósito de (a) PEDOT:PSS, (b) ZnO, (c) PEDOT:PSS@ZnO 2:7 e b) PEDOT:PSS@ZnO 1:1.	82
Figura 43: Espectro Raman do filme de (a) ZnO, (b) PEDOT:PSS, (c) dos compósitos de PEDOT:PSS@ZnO, e o mapeamento de Raman (d) em 440 cm^{-1} de PEDOT:PSS@ZnO 1:1; (e) em 1435 cm^{-1} de PEDOT:PSS@ZnO 1:1; (h) em 440 cm^{-1} de PEDOT:PSS@ZnO 2:7; (i) em 1435 cm^{-1} of PEDOT:PSS@ZnO 2:7.	83
Figura 44: Gráfico de resposta em função do tempo de sensores de gás para o gás de amônia à temperatura ambiente.....	85

Figura 45: Gráfico de resposta em função do tempo de sensores de gás para o gás de metanol à temperatura ambiente para os compósitos de (a) PEDOT:PSS@ZnO 1:1 e (b) 2:7 em substratos de vidro, e (c) PEDOT:PSS@ZnO 1:1 e (d) 2:7 em substratos de PET.	86
Figura 46: Comparação da resposta dos dispositivos com PEDOT:PSS e o compósito PEDOT:PSS@ZnO 1:1 em substrato de vidro.	86
Figura 47: Curvas de resposta para diferentes temperaturas (20 – 100°C) com o PEDOT:PSS@ZnO 2:7 em (a) vidro e (b) PET.	89
Figura 48: Curvas de resposta para diferentes temperaturas (0–100%UR) com o PEDOT:PSS@ZnO 2:7 em (a) vidro e (b) PET.	90
Figura 49: Resistência versus tempo para diferentes concentrações de metanol: (a) vidro 1:1; (b) vidro 2:7; (c) PET 1:1 e (d) PET 2:7. A medição foi feita à temperatura ambiente de 25 °C.	91
Figura 50: Variação da resistência versus concentração de vapor de metanol para (a) vidro 1:1; (b) vidro 2:7; (c) PET 1:1 e (d) PET 2:7. A medição foi feita à temperatura ambiente de 25 °C.	92
Figura 51: Representação esquemática da síntese do MoS ₂ QDs. Retirado de [59].	96
Figura 52: Representação do tratamento de microplasma.	97
Figura 53: Espectro Raman do MoS ₂ QDs (a–b), antes do tratamento de microplasma (c) e após o tratamento (d).	99
Figura 54: Espectro de Absorbância do MoS ₂ QDs antes e depois do tratamento de microplasma.	100
Figura 55: Gráficos de τ_{auc} para transição direta do MoS ₂ QDs em água:etanol (a) no dia em que foi preparado, (b) 48 horas e (c) 120 horas depois.	100
Figura 56: Gráficos de τ_{auc} para transição direta do MoS ₂ QDs em água:etanol após o tratamento por microplasma (a) no dia em que foi preparado, (b) 48 horas e (c) 120 horas depois após o tratamento de microplasma.	101
Figura 57: Representação esquemática do diagrama de banda de energia do MoS ₂ QDs antes e após o tratamento de microplasma.	102
Figura 58: Diagramas de Bandas de Energia do dispositivo proposto em alinhamento do tipo I (a) antes do tratamento com microplasma e (b) após o tratamento.	107
Figura 59: Caracterização do dispositivo, (a) diagrama esquemático da arquitetura do dispositivo com MAPI/MoS ₂ como camada ativa e (b) imagem de corte transversal de	

SEM. Mapas de cor EDS para cada elemento nas camadas (c) carbono, (d) nitrogênio, (e) índio, (f) chumbo, (g) ouro, (h) silício, (i) oxigênio, (j) enxofre, (k) iodo, (l) molibdênio, (m) titânio, (n) estanho e (o) varredura de linha EDS dos elementos individuais mencionados.....	109
Figura 60: Gráficos de Tauc para transição direta do MoS ₂ QDs em DMF (a) no dia em que foi preparado, (b) 48 horas e (c) 120 horas depois após o tratamento de microplasma.....	110
Figura 61: Desempenho da célula solar com arquitetura de dispositivo tipo-I: ITO-TiO ₂ -perovskite-spiro-Au. (a) As características J x V dos dispositivos campeões de cada condição.....	111
Figura 62: Estatísticas dos parâmetros de desempenho (a) fator de preenchimento – FF, (b) tensão de circuito aberto (Voc), (c) densidade de corrente de curto-circuito (Jsc) e (d) eficiência de conversão fotovoltaica (PCE).....	112
Figura 63: Esquema do processo de síntese sol-gel.....	115
Figura 64: Função trabalho do filme de ZnO em função da variação de razão dos precursores.	117
Figura 65: Energia livre de superfície (SFE) em função das diferentes razões entre os precursores.	118
Figura 66: Variação da eficiência dos dispositivos em função das diferentes razões entre os precursores.	119
Figura 67: Curva JxV dos dispositivos com (a) Razão de ZAD:EA de 1:1,25 e (b) 1:1,5.	120
Figura 68: Medida de EQE e estabilidade dos dispositivos criados com diferentes razões entre os precursores.....	120
Figura 69: Função trabalho e energia livre de superfície para as diferentes condições de concentração de ZnO em etanol.	122
Figura 70: Variação da performance de eficiência dos dispositivos com diferentes condições de concentração molar de ZnO em etanol de (a) 0,15 M e (b) 0,45 M...	123
Figura 71: Curva JxV dos dispositivos feitos com a razão 1:1,25 e com a concentração de 0,15M de ZnO em etanol.....	123
Figura 72: EQE dos dispositivos feitos com diferentes condições de concentração de ZnO em etanol.....	124
Figura 73: Eficiência dos dispositivos feitos com diferentes solventes e medida de EQE.....	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Área tratada das amostras de PET depois de 15, 60, 180 e 300 segundos	69
Tabela 2: Dados de ângulo de contato e tensão superficial dos solventes testados.	70
Tabela 3: Dados calculados da energia de superfície do substrato a partir do método de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble	70
Tabela 4: Tempo de detecção do gás de amônia para diversas soluções do compósito ZnO:PEDOT:PSS em diferentes substratos.....	85
Tabela 5: Valores encontrados para resposta, tempo de resposta e tempo de recuperação dos dispositivos de PEDOT:PSS@ZnO e PEDOT:PSS puros com detecção de metanol	87
Tabela 6: Comparação do desempenho dos sensores para detecção de diferentes gases utilizando óxidos na camada ativa. Listas de materiais utilizados, temperatura de operação, resposta e referência são fornecidas.....	88
Tabela 7: Limite de detecção e constantes calculadas pelo modelo de Freundlich ..	94
Tabela 8: Valores dos níveis de energia do MoS2 QDs antes e depois do tratamento de microplasma	101
Tabela 9: Valores dos níveis de energia da camada de MAPI ₃ e do MoS2 QDs antes e depois do tratamento de microplasma	106
Tabela 10: Parâmetros dos dispositivos produzidos com as diferentes razões entre os precursores.	119
Tabela 11 : Variação da espessura da camada de ZnO pela velocidade de deposição	121
Tabela 12: Parâmetros dos dispositivos com diferentes condições de concentração de ZnO em etanol.....	122
Tabela 13: Parâmetros dos dispositivos feitos com diferentes solventes.....	125

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	OBJETIVOS	21
	I) OBJETIVO GERAL	21
	II) OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
1.2	APRESENTAÇÃO	22
2	REVISÃO DE LITERATURA	24
2.1	PROCESSO FOTOVOLTAICO	24
2.1.1	Semicondutor Orgânico	24
2.1.2	Semicondutor Híbrido: Perovskita	26
2.1.3	Processos ópticos	28
2.1.4	Éxciton	29
2.1.5	Interface metal/ semicondutor	30
2.1.6	Interface Doador/Aceitador	32
2.2	DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO	33
2.2.1	Caracterização elétrica de um dispositivo fotovoltaico	35
2.2.2	Diagrama de circuito equivalente	36
2.3	DISPOSITIVOS SENSORES DE GÁS	37
2.3.1	Processo de Adsorção	39
2.3.2	Isotermas de Adsorção	40
2.4	PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE ZINCO	41
2.5	PROPRIEDADE DE PONTOS QUÂNTICOS DE DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO	42
2.6	DO LABORATORIO PARA A INDUSTRIA: TECNOLOGIAS APLICÁVEIS A PRODUÇÃO EM LARGA ESCALA	44
2.6.1	Tecnologia de deposição por revestimento (<i>Slot-Die Coating</i>)	44
2.6.2	Tecnologia de Plasma	46
3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	56
3.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	56
3.2	ESPECTROSCOPIA UV-VIS	57
3.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN	58
3.4	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER - FTIR	58

3.5	MICROSCÓPIO DE SONDA KELVIN EM VARREDURA ACOPLADO AO SISTEMA DE FOTO-EMIÇÃO DE AR	59
3.7	ENERGIA LIVRE DE SUPERFÍCIE (SFE) E MOLHABILIDADE	61
4	TRATAMENTO DE PLASMA DE PRESSÃO ATMOSFÉRICA EM SUBSTRATOS FLEXÍVEIS	65
4.1	INTRODUÇÃO.....	65
4.2	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	66
4.3	ANÁLISE DAS MODIFICAÇÕES POR PLASMA NO SUBSTRATO DE PET 67	
4.4	CONCLUSÕES.....	71
5	DISPOSITIVOS SENSORES DE GÁS BASEADOS EM COMPÓSITOS DE ZNO 72	
5.1	INTRODUÇÃO.....	72
5.2	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	73
5.2.1	Materiais e preparação da camada ativa dos sensores.....	73
5.2.2	Confecção dos Eletrodos e Deposição da Camada Ativa	73
5.2.3	Deposição da Camada Ativa	75
5.2.4	Caracterização Experimental.....	77
5.3	ANÁLISE DA CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS SENSORES DE GÁS 79	
5.3.1	Estudo da Camada Ativa	79
5.3.2	Seletividade de gases.....	84
5.3.3	Influência da temperatura na resposta do dispositivo sensor	88
5.3.4	Influência da umidade na resposta do dispositivo sensor.....	90
5.3.5	Sensibilidade e Isotermas de adsorção	91
5.4	CONCLUSÕES.....	94
6	TRATAMENTO DE MICROPLASMA EM MOS2 QDS	95
6.1	INTRODUÇÃO.....	95
6.2	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	95
6.3	ANÁLISE DAS MODIFICAÇÕES POR MICROPLASMA EM MOS2 QDS ...	97
6.4	CONCLUSÕES.....	102
7	DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO HÍBRIDO DE PEROVSKITA	103
7.1	INTRODUÇÃO.....	103
7.2	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	104

7.2.1	Materiais utilizados	104
7.2.2	Fabricação do dispositivo	104
7.2.3	Caracterização dos Materiais	105
7.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	106
7.4	CONCLUSÕES.....	113
8	 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS.....	114
8.1	INTRODUÇÃO.....	114
8.2	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	114
8.2.1	Camada transportadora de elétrons de ZnO	114
8.2.2	Fabricação das células solares	115
8.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	117
8.4	CONCLUSÕES.....	125
9	 CONSIDERAÇÕES FINAIS	127
	REFERÊNCIAS.....	129
	APÊNDICE A	144

1 INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas globais estão provocando alterações significativas no clima terrestre, com ondas de calor de uma magnitude sem precedentes sendo registradas no sul da Europa, na China e em vastas áreas da América do Norte [1]. Conforme a população humana expande, também aumenta a produção de resíduos sólidos que contaminam o meio ambiente [2]. O El Niño Oscilação Sul (ENSO) é uma mudança periódica do sistema oceano-atmosfera no Pacífico Tropical que impacta o clima em todo mundo. A mudança do ENSO para uma fase de El Niño mais quente do que a média em 2023–24 sugere que ondas de calor intensas e eventos extremos associados podem se tornar o novo padrão [3], [4]. Esse fato levanta questionamentos sobre se as temperaturas médias globais da superfície (GMSTs) já ultrapassaram ou ainda ultrapassarão as metas estabelecidas pelo Acordo de Paris. O acordo visa manter as GMSTs "bem abaixo de 2 °C acima dos níveis pré-industriais" e continuar os esforços para limitar o aumento da temperatura a, no máximo, 1,5 °C acima dos níveis pré-industriais [5].

Atualmente, a maior parte da energia consumida provém de fontes não renováveis, principalmente da queima de combustíveis fósseis [5]. Essa prática resulta na emissão de resíduos poluentes ou tóxicos, contribuindo significativamente para o aumento das emissões de CO₂, sendo um dos principais responsáveis pelo efeito estufa. Esse padrão de desenvolvimento humano insustentável é evidenciado pelo aumento das emissões globais de CO₂ de origem antropogênica, decorrentes de atividades como agricultura e agropecuária, além da queima de combustíveis fósseis, como mencionado anteriormente [5].

Para mitigar os efeitos do desenvolvimento humano insustentável que enfrentamos hoje, a energia fotovoltaica e a produção de dispositivos com baixo impacto ambiental surgem como alternativas viáveis. A produção de dispositivos fotovoltaicos para a produção de energia já é uma realidade. Os avanços recentes nas Células Solares Perovskitas (PSCs) e Células Solares Orgânicas (OSCs), que são consideradas tecnologias emergentes, têm demonstrado grande potencial para a conversão de energia solar de baixo custo, com eficiências recordes de 26,1% para PSCs e 19,2% para OSCs (Figura 1) [6]. No entanto, sua entrada no mercado ainda enfrenta limitações devido aos métodos de processamento e à transição dos

processos de produção em pequena escala laboratorial para a produção em larga escala industrial [7].

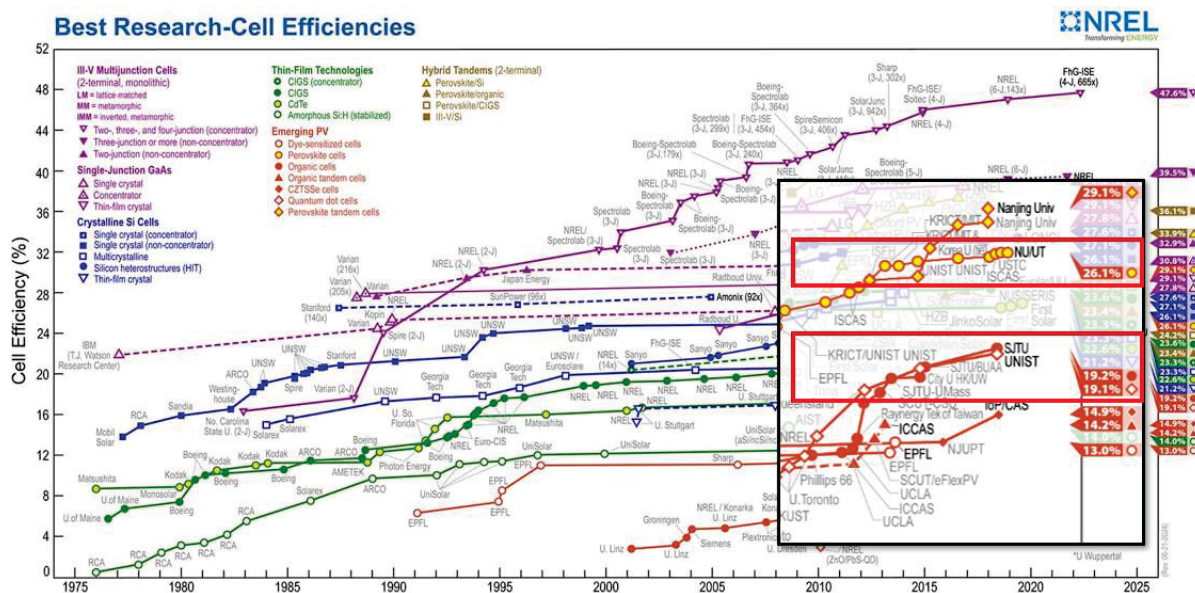


Figura 1: Gráfico do NREL destacando as tecnologias solares emergentes.

Nesse contexto, torna-se crucial estudar meios de produção que possam ser aplicados em larga escala, como o tratamento de materiais por plasma de pressão atmosférica e a deposição de materiais pelo método *roll-to-roll*, que são de grande interesse tanto tecnológico quanto científico.

O Plasma de pressão atmosférica (APPs, do inglês *Atmospheric Pressure Plasmas*) é baseado em processos eletrificados, em que há a ionização de um gás base em pressão atmosférica e a geração de espécies reativas, que podem eliminar problemas associados ao processamento a vácuo (por exemplo, tempo de evacuação, manutenção de equipamentos a vácuo etc.) [8], [9]. As reações químicas possíveis nesse ambiente são rápidas devido à sua alta densidade de espécies reativas e proporciona a oportunidade de trabalhar com uma variedade de precursores, incluindo líquidos, sólidos ou gases, expandindo o portfólio de precursores para incluir opções mais 'verdes', além de trabalhar em baixas temperaturas [10], [11]. Embora o campo de APPs seja relativamente novo em comparação com a tecnologia de plasma de baixa pressão, que impulsionou a indústria de semicondutores, a pesquisa em APP está em crescimento e expansão em várias áreas [12]. Esse processo oferece oportunidades para o tratamento de nanomateriais e substratos, conferindo-lhes novas propriedades. Além disso, permite a integração no processo de fabricação de

dispositivos, com diferentes configurações de processo e opções de síntese de materiais (Figura 2) [13].

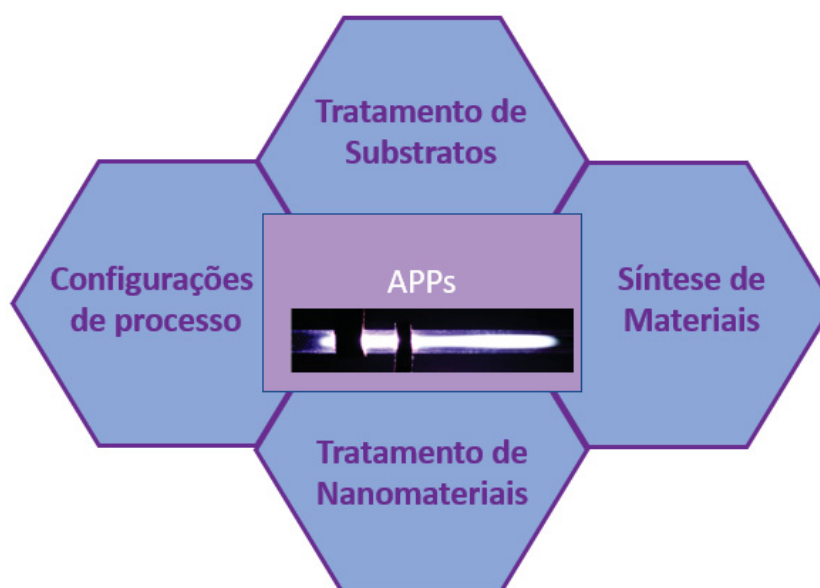


Figura 2: Representação de um sistema de plasma em pressão atmosférica e suas possíveis aplicações. Adaptado de [13].

Outro método escalonável e de grande interesse para a produção de dispositivos eletrônicos é a deposição *roll-to-roll*. Ele funciona de forma semelhante à impressão de tinta, onde um cabeçote de impressão aplica a tinta sobre um substrato e, conforme o substrato se move em relação a ele, ocorre a formação do filme. Aumentar a escala de pequenos dispositivos em substratos de vidro para módulos *roll-to-roll* em grandes áreas é um desafio extremamente complexo. É essencial desenvolver métodos de produção que não dependam de um ambiente a vácuo para a deposição e encontrar formas eficazes de aplicar as camadas dos dispositivos, garantindo um desempenho satisfatório. Tecnologias alternativas, como *spray-coating*, *slot-die coating* e *blade-coating*, são opções que podem ser adaptadas para o *roll-to-roll* e estão ilustradas na Figura 3 [14], [15].

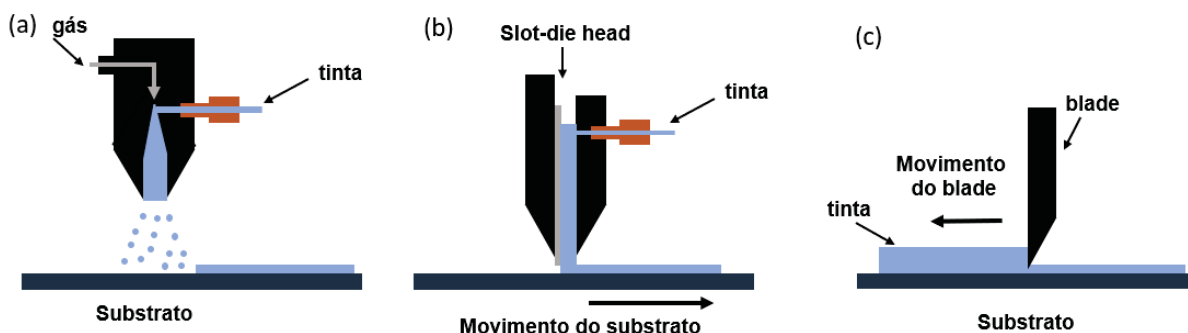


Figura 3: Representação dos processos de deposição adaptáveis ao método *roll-to-roll* (a) *spray-coating*, (b) *slot-die coating* e (c) *blade-coating*.

Conforme apresentado, é fundamental explorar estratégias que permitam adaptar os processos usados em escala laboratorial para sua aplicação em larga escala industrial. Neste trabalho, as estratégias escolhidas para essa adaptação foram o uso de plasmas de pressão atmosférica (APPs) e o método de deposição *slot-die coating*. A tese abordou a caracterização óptica, elétrica e morfológica de diversos dispositivos eletrônicos processados por ambos os métodos. O objetivo foi fornecer uma compreensão aprofundada dos fenômenos físicos envolvidos nesses dispositivos e sugerir maneiras eficientes de implementar os métodos de APPs e *slot-die coating* na produção industrial, além de oferecer possibilidades para novas aplicações.

1.1 OBJETIVOS

i) Objetivo Geral

Desenvolver técnicas eficientes e economicamente viáveis para a fabricação em larga escala de dispositivos eletrônicos, sensores e células fotovoltaicas, empregando o tratamento por plasma de pressão atmosférica e o método de revestimento *slot-die* para deposição de materiais, visando aprimorar sua performance e acessibilidade.

ii) Objetivos Específicos

Para alcançar este objetivo, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- a) Aperfeiçoar a confecção de dispositivos nanoestruturados, como o sensor de gás e célula solar orgânica, controlando as interações entre o substrato (flexível e rígido) e os eletrodos, através de um método possível de ser utilizado em larga escala, tanto na deposição da camada ativa, quanto no tratamento de superfície. Particularmente, os seguintes pontos serão estudados:
- i. A remoção de impurezas da superfície por Plasma,
 - ii. A redução da camada passiva sobre o substrato e modificação da energia de superfície do substrato,
 - iii. O aumento das ligações químicas com os filmes condutores,
 - iv. A possível redução de número de camadas e tempo de produção na confecção dos eletrodos para sensores de gás.
 - v. Deposição eficiente da camada ativa (PEDOT:PSS@ZnO) de dispositivo sensor utilizando o método slot-die coating.
 - vi. Desenvolvimento de uma solução sol-gel de óxido de zinco (ZnO) de custo reduzido e fácil produção, possível de ser adaptada para a deposição em larga escala, utilizado na produção de células solares orgânicas com camada ativa baseada em PTQ10:Y6.
- b) Estudar dispositivos fotovoltaicos de Perovskita e pontos quânticos (QDs – do inglês *quantum dots*) de MoS₂ e seu alinhamento de banda de níveis de energia, formando uma heterojunção do tipo I.
- i. Modificar a engenharia de superfície de MoS₂ QDs através de um processo de microplasma na interface plasma-líquido,
 - ii. Analisar os níveis de energia do material por diversas técnicas experimentais,
 - iii. Produzir um dispositivo eficiente utilizando um método de tratamento de modificação de níveis de energia de materiais possível de ser usado em larga escala.

1.2 APRESENTAÇÃO

Este estudo foi desenvolvido no período de agosto de 2020 a agosto de 2024 no Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DINE), localizado na Universidade

Federal do Paraná, com subsídio do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e sob orientação da Prof. Dr. Lucimara Stolz Roman. Nos capítulos 6 e 7 estão apresentados os resultados obtidos durante o estágio de doutoramento no Centro Integrado de Nanotecnologia e Bioengenharia (NIBEC – “Nanotechnology and Integrated Bioengineering Centre”) da Universidade de Ulster, na Irlanda do Norte- Reino Unido, sob a orientação do Prof. Dr. Davide Mariotti, com bolsa de estudos CAPES PRINT. No capítulo 8 estão apresentados os resultados obtidos no período de capacitação realizado no laboratório IMS (*Integration from Material to System*) da Universidade de Bordeaux, na França, sob orientação do Prof. Dr. Guillaume Wantz, com bolsa de estudos CAPES PRINT.

A estrutura desta tese é organizada da seguinte forma: o Capítulo 2 apresenta uma revisão de literatura com as características gerais dos dispositivos nanoestruturados utilizados neste trabalho, dispositivos fotovoltaicos e dispositivos sensores de gás. Além disso, apresenta em detalhes as Tecnologias aplicáveis em produção em larga escala, a tecnologia de deposição por revestimento e a tecnologia de plasma. O Capítulo 3 apresenta os métodos de caracterização utilizados neste estudo. O Capítulo 4 e 5 apresentam os resultados relativos ao tratamento de plasma de pressão atmosférica em substratos flexíveis e a produção de dispositivos sensores utilizando estes substratos e utilizando o método de deposição por *slot-die coating* (um tipo de deposição por revestimento). Já os Capítulos 6 e 7 apresentam os resultados relativos ao tratamento de plasma de pressão atmosférica em nanomateriais (pontos quânticos de MoS₂) e a produção de dispositivos fotovoltaicos híbridos utilizando estes nanomateriais. O Capítulo 8 apresenta os resultados da produção de dispositivos fotovoltaicos orgânicos utilizando filme de ZnO produzido pelo método sol-gel. Por fim, o Capítulo 9 engloba as considerações finais desta tese.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 PROCESSO FOTOVOLTAICO

2.1.1 Semicondutor Orgânico

Semicondutores orgânicos são materiais com base em átomos de carbono, cujas propriedades exclusivas permitem a criação de polímeros semicondutores. Esses materiais têm aplicações em dispositivos eletrônicos orgânicos, como células solares, transistores e sensores. A eletrônica orgânica oferece vantagens em relação à eletrônica convencional, incluindo menor custo de produção e maior flexibilidade, tornando-se promissora para diversas aplicações industriais [16].

O átomo de carbono possui seis elétrons distribuídos nos orbitais $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$. Em condições normais, o carbono formaria apenas duas ligações covalentes. Contudo, a promoção de um elétron do orbital $2s$ para um orbital $2p$ permite a hibridização dos orbitais $2s$ e $2p$, formando diferentes tipos de orbitais híbridos. Conforme ilustrado na figura 4, a hibridização pode envolver quatro, três ou dois orbitais: (a) na hibridização sp^3 , todos os três orbitais $2p$ e o orbital $2s$ combinam-se, formando quatro orbitais equivalentes, distribuídos em geometria tetraédrica com ângulos de $109,5^\circ$; (b) na hibridização sp^2 , dois orbitais $2p$ e um $2s$ formam três orbitais híbridos, distribuídos em um plano com ângulos de 120° , enquanto o orbital p restante fica perpendicular ao plano; (c) na hibridização sp , um orbital $2s$ e um orbital $2p$ formam dois orbitais híbridos com ângulo de 180° entre eles [17], [18].

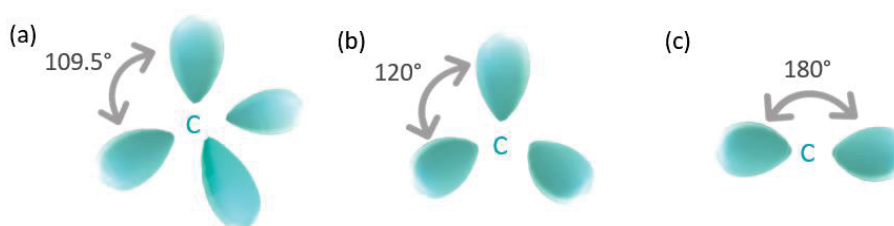


Figura 4: Representação das simetrias das diferentes hibridizações do carbono, (a) sp^3 , (b) sp^2 e (c) sp , com os respectivos ângulos de ligações.

A ligação carbono-carbono pode formar orbitais moleculares σ e π , dependendo da hibridização dos átomos envolvidos. Em polímeros conjugados, a hibridização sp^2 dos quatro elétrons de valência permite a formação de duas ligações simples e uma dupla, com três elétrons ocupando orbitais híbridos sp^2 em um plano e

o quarto elétron permanecendo em um orbital pz ortogonal. Os orbitais sp^2 adjacentes formam ligações σ , enquanto a sobreposição dos orbitais pz resulta em ligações π . As ligações σ , devido à sua sobreposição frontal, são mais fortes e mantêm a estrutura coesa, enquanto as ligações π , originadas dos orbitais p não-hibridizados, são mais fracas [16], [17].

A Figura 5(a) mostra a formação de uma ligação dupla entre dois carbonos adjacentes, onde uma ligação σ é formada entre os orbitais sp^2 no plano, e uma ligação π é gerada pela sobreposição dos orbitais pz. A combinação linear dos orbitais atômicos dos átomos de carbono gera orbitais moleculares por interferência construtiva (orbitais ligantes) ou destrutiva (orbitais antiligantes, marcados com *). No estado fundamental da hibridização sp^2 , os orbitais ligantes estão ocupados e os antiligantes permanecem desocupados [16], [17]. A Figura 5(b) ilustra os níveis de energia para uma ligação dupla entre átomos de carbono, mostrando que a diferença de energia entre os estados ligante e antiligante é menor em uma ligação π do que em uma ligação σ .

No estado π , o par de elétrons ocupa o orbital π , enquanto o orbital π^* permanece vazio. Quando um elétron absorve energia externa, ele pode transitar para um nível de energia mais alto. A transição de um elétron entre os orbitais π e π^* requer menos energia e é, portanto, mais provável que a transição entre os orbitais σ e σ^* . A interação de vários orbitais π em ligações sp^2 adjacentes gera uma sobreposição de orbitais π , fenômeno conhecido como conjugação. Nesse caso, os elétrons estão delocalizados ao longo do sistema conjugado, criando uma estrutura de energia semelhante a uma "banda" como a encontrada em semicondutores inorgânicos [16], [17].

No sistema conjugado, o último nível ocupado é o HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital - orbital molecular ocupado mais alto) e o primeiro nível desocupado é o LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital - orbital molecular desocupado mais baixo). A diferença de energia entre HOMO e LUMO define a banda proibida do material. Fatores como torções, defeitos estruturais ou segmentos não conjugados podem alterar o valor desta banda proibida, impactando diretamente suas propriedades eletrônicas [16], [17].

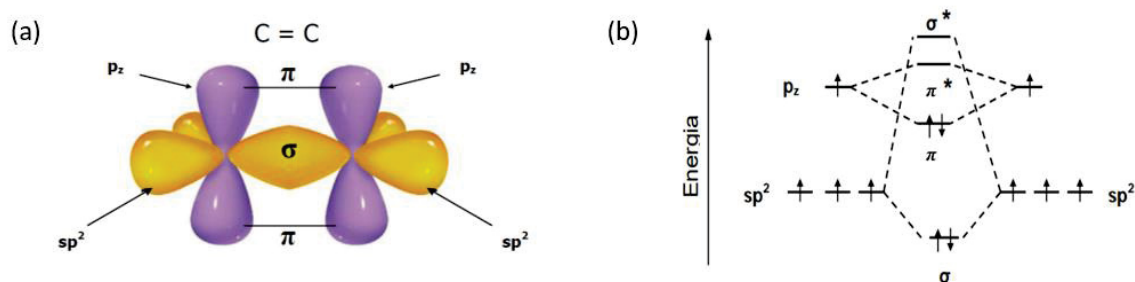


Figura 5: (a) Ligação dupla entre dois átomos de carbono. Os orbitais híbridos sp^2 se sobrepõem frontalmente para a formação de uma ligação σ e os dois orbitais p_z formam a ligação π . (b) Níveis de energia de um diagrama de orbital molecular em uma ligação dupla entre carbonos. A diferença de energia entre estados ligante e anti-ligante(*) é menor em uma ligação π comparada a uma ligação σ [17].

2.1.2 Semicondutor Híbrido: Perovskita

As perovskitas (PVKs) são caracterizadas por uma série de propriedades notáveis, incluindo alta mobilidade de elétrons ($800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [19], comprimento de difusão dos portadores longo (superior a $1 \mu\text{m}$) [20], comportamento ambipolar no transporte de carga, coeficiente de absorção elevado (superior a 10^5 cm^{-1}), energia de ligação dos éxcitons baixa (inferior a 10 meV), vida útil longa dos portadores (excedendo 300 ns) [21], [22], *band gap* ajustável, tolerância a defeitos estruturais e facilidade de ajuste dos limites de grão [23]. Essas características fazem dos materiais de perovskita promissores para diversas aplicações na eletrônica, incluindo LEDs, fotodetectores e células solares [24], [25].

Inicialmente, o termo "perovskita" referia-se ao composto inorgânico óxido de cálcio e titânio (CaTiO_3) [26]. Este composto foi descoberto em 1839 por Gustave Rose e recebeu o nome do cientista russo Conde Lev Alekseevich Perovski [26]. O primeiro artigo científico sobre perovskitas de halogeneto de chumbo foi publicado em 1892 por H. L. Wells [26], [27]. No entanto, a estrutura cristalina das perovskitas só foi deduzida em 1958, 45 anos após a invenção da técnica de difração de raios X (XRD) [26]. Atualmente são chamadas de "perovskitas" os compostos cristalinos com a composição ABX_3 (Figura 6) que possuem uma estrutura cristalina cúbica simples no caso ideal. Essa estrutura é caracterizada por octaedros BX_6 que compartilham vértices em três dimensões, com um ângulo de ligação B-X-B de 180° e uma cavidade cuboctaédrica em cada célula unitária ocupada pelo átomo 'A' (Figura 6). As perovskitas são consideradas sistemas arquetíbandas e, dependendo da distorção

dos octaedros BX_6 , podem adotar uma estrutura cristalina com simetria inferior à fase cúbica. Além da fase cúbica, outras formas acessíveis para as perovskitas incluem tetragonal, ortorrômbica, trigonal e monoclínica.

A indução de transições de fase reversíveis em perovskitas pode ser desencadeada por diversos estímulos externos, tais como temperatura, pressão e campos magnéticos ou elétricos [28]. As propriedades optoeletrônicas dos materiais com estrutura de perovskita variam de acordo com a natureza dos íons A, B e X, podendo resultar em materiais isolantes, semicondutores ou supercondutores [29].

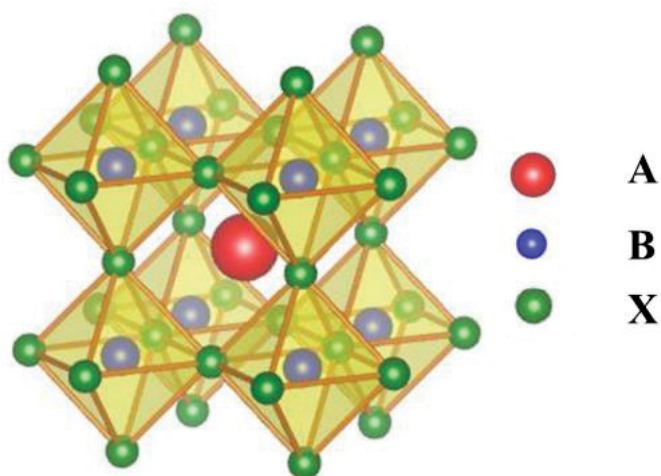


Figura 6: Estrutura cristalina de perovskita cúbica com octaedros BX_6 compartilhando vértices, com um ângulo de ligação B-X-B de 180° e a cavidade cubooctaédrica ocupada por A

Os parâmetros que determinam a formação da estrutura cristalina de perovskita, sua estrutura provável e sua estabilidade cristalográfica são definidos pela combinação do fator de tolerância de Goldschmidt (t) com o fator octaédrico (μ). Nesse modelo idealizado, os íons A, B e X são assumidos como esferas sólidas, e o fator de tolerância é definido como a razão da distância entre o ânion X com os cátions A e B. Esses dois fatores são apresentados nas equações (1) e (2).

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \quad , \quad (1)$$

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad , \quad (2)$$

onde r_A , r_B e r_X são os raios dos cátions e ânions correspondentes. Estruturas de perovskitas halogenadas estáveis são formadas sob condições de $0,81 < t < 1,11$ e $0,44 < \mu < 0,90$. A formação da fase cúbica é mais provável quando t está em uma

faixa mais estreita de 0,89 a 1,0. Fases cristalinas menos simétricas, como tetragonal ou ortorrômbica, podem ser formadas com valores menores de t .

Perovskitas usadas em células solares frequentemente consistem em um cátion orgânico monovalente A (metilamônio (CH_3NH_3^+), ou formamidínio ($(\text{NH}_2)_2\text{CH}^+$), um cátion metálico B (Pb_2^+ ou Sn_2^+) e um íon halogeneto X (Cl^- , Br^- ou I^-).

Com a banda proibida em torno de 1,5 eV, as perovskitas possuem um amplo espectro de absorção que se estende até 800 nm [30]. Apesar de gaps menores ($\sim 1,5$ eV) serem vantajosos para alcançar alta densidade de corrente, a perda de fótons com energias superiores resulta em uma diminuição na tensão dos dispositivos. Uma alternativa consiste na substituição parcial ou completa do iodeto por brometo ou cloreto na perovskita MAPI_3 . Isso permite um aumento no band gap, elevando-o para 2,3 eV para MAPbBr_3 e para 3,09 eV para MAPbCl_3 [31].

2.1.3 Processos ópticos

Quando um elétron em um estado energético é excitado por um fóton incidente e, conseqüentemente, transita para um estado desocupado de maior energia, gerando um buraco positivamente carregado no estado energético inicial, ocorre o que é conhecido como processo de absorção. O par formado por esse elétron e buraco é denominado éxciton. Os tipos diferentes de éxcitons serão discutidos na sessão 2.1.4. O éxciton resultante desse processo pode sofrer separação de cargas livres, difusão através do semicondutor ou recombinar de maneira radiativa ou não radiativa. O processo em que o éxciton emite um fóton ao decair para um estado de energia mais estável é denominado fotoluminescência [17], [32].

A Figura 7 ilustra alguns processos ópticos, que podem ocorrer em sistemas moleculares orgânicos conjugados. Os processos de decaimento podem ocorrer por várias rotas. Além das transições radiativas, ocorrem as transições não radiativas, fornecendo energia em forma de torção e vibração molecular.

Cada processo está indicado na Figura 7 pelos números de (1) a (7). Quando há a incidência de fótons com energia maior ou igual à energia de banda proibida (*bandgap*) do material, um elétron é elevado do estado fundamental (S_0) para um estado mais excitado (S_1 ou outros níveis vibracionais de S_1) (1). Os elétrons excitados decairão novamente para níveis mais baixos por relaxação (2). Os elétrons que foram elevados a um estado eletrônico excitado mais alto retornam ao estado mais baixo por

conversão interna (3). A partir do estado S_1 , alguns elétrons retornam para o estado fundamental S_0 sem emitir um fóton (extinção) (4). Os elétrons irão emitir um fóton (fluorescência) conforme retornam ao estado S_0 , processo que geralmente é rápido (por volta de 0,5 a 20 ns) (5). Os elétrons serão transferidos para um estado tripleto (T_1), através de um processo conhecido por cruzamento de intersistema (6), no qual pode ser emitido um fóton (fosforescência) quando retornam ao estado S_0 , o que ocorre lentamente e pode levar milissegundos a horas (7) [33].

A distância entre os bandas de absorção e emissão é chamada de deslocamento de Stokes, quando há deslocamento de energia [33]. Essa mudança ocorre porque a luz absorvida geralmente se transforma em outro tipo de energia através da relaxação, antes de ser reemitida por fluorescência ou fosforescência com maior comprimento de onda [17].

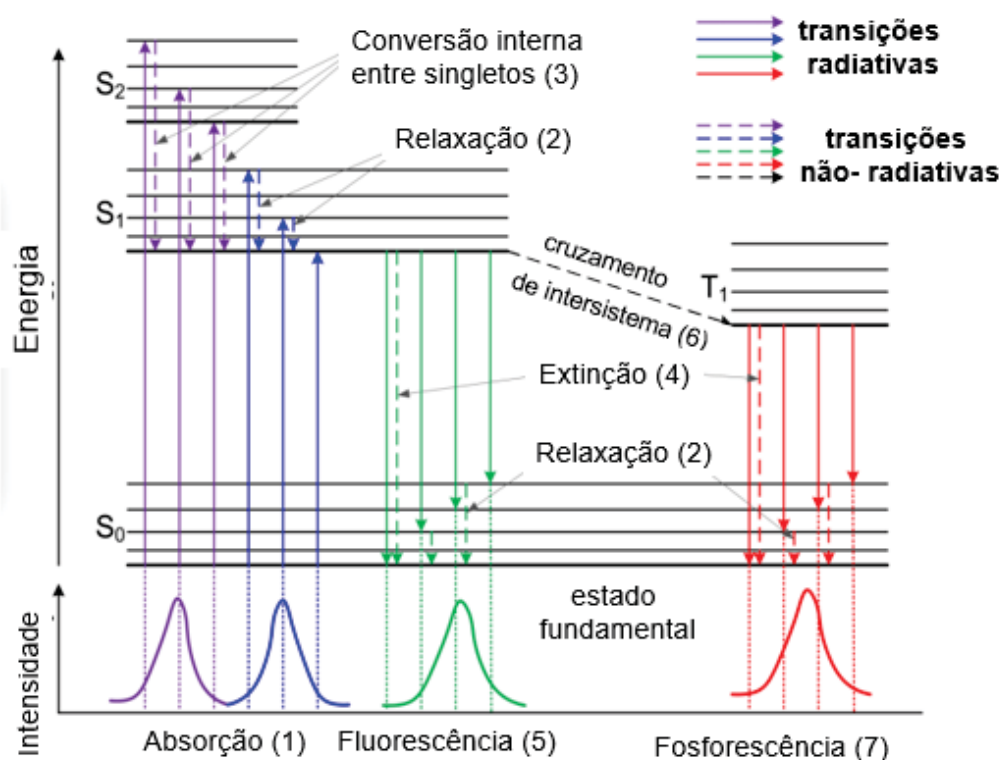


Figura 7: Diagrama de Perrin-Jablonski e ilustração das posições relativas dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência. Retirado de [33].

2.1.4 Éxciton

Em semicondutores orgânicos, quando um fóton é absorvido, promove-se um elétron do HOMO para o LUMO. A vacância deixada pelo elétron no HOMO cria um buraco positivamente carregado. A atração entre o elétron e buraco ocorre por meio

de forças coulombianas, o que se torna um par elétron-buraco ligado, denominado éxciton.

Em semicondutores inorgânicos, o par elétron-buraco é denominado “éxciton Mott-Wannier” [34], [35], e a distância entre elétron e buraco é maior que o espaçamento entre cada célula unitária. Em semicondutores orgânicos, a constante dielétrica tem valores baixos, de modo que a interação de Coulomb entre o elétron e o buraco torna-se muito forte e os éxcitons tendem a ser menores; do mesmo tamanho que uma célula unitária (unidade molecular), esses são chamados de “éxcitons moleculares ou éxcitons Frenkel”. Quando os éxcitons se encontram sobre poucas unidades moleculares adjacentes, são denominados de “éxcitons de transferência de cargas”[36].

A Figura 8 mostra um esquema dos três tipos de éxcitons apresentados. Em semicondutores, os éxcitons desempenham o papel principal nos processos de luminescência e foto geração de corrente.

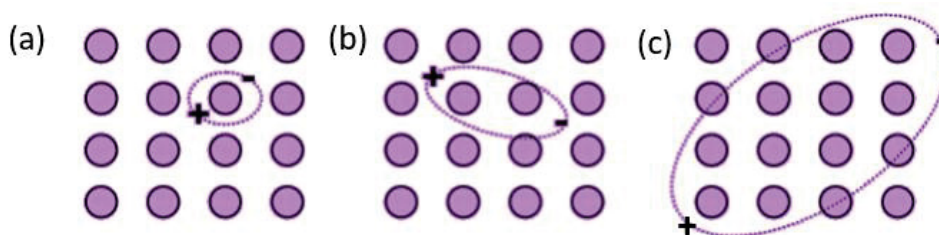


Figura 8: Representação esquemática de três tipos de éxcitons: a) éxciton Frenkel, b) éxciton intermediário, também chamado de éxciton de transferência de carga e c) éxciton Mott Wannier. Os círculos representam as unidades moleculares

Adicionalmente, nos processos de transferência de energia em sistemas moleculares, podemos identificar duas modalidades: a migração de energia, que envolve a transferência entre moléculas da mesma espécie, e a transferência de energia, que abrange a transferência entre moléculas de espécies diferentes. Ambos os mecanismos podem ocorrer por meio de processos radiativos e não radiativos.

2.1.5 Interface metal/ semicondutor

Nos dispositivos semicondutores, os materiais estão em contato com dois eletrodos, um que age como coletor e transporte de elétrons e outro como coletor e transporte de buracos, sendo um deles metálico. O modelo da interface formada entre o metal e o semicondutor é crucial para determinar os processos de injeção e

transporte de cargas em dispositivos optoeletrônicos, os quais dependem dos níveis de energia dos materiais [37].

Em um sistema quântico fermiônico à temperatura de zero absoluto (0 K), a energia do nível mais alto ocupado por um estado quântico é designada como nível de Fermi (E_f). Já em um sistema em temperatura ambiente (300 K), utiliza-se o potencial eletroquímico, equivalente ao nível de Fermi nessas condições. A função trabalho (Φ) é definida como a energia necessária para extrair um elétron de um material, e seu valor é a diferença entre o nível de Fermi e o nível de vácuo no diagrama de bandas. Durante o contato entre o metal e o semicondutor, ocorre uma transferência de carga de um material para o outro até que os níveis de Fermi se equilibrem no estado de equilíbrio térmico [37].

Quando a função trabalho do metal (Φ_m) é inferior à função trabalho do polímero (Φ_p), ocorre a transferência de elétrons do metal para o semicondutor, criando uma concentração de cargas negativas no polímero e cargas positivas no metal, ambos próximos à interface. Essas regiões são denominadas "regiões de carga espacial". A curvatura de banda induzida por esse fenômeno forma a "zona de depleção", definida pela distância do início da curvatura da banda até a interface, com largura W (em dispositivos de filmes finos e baixa dopagem, a camada de depleção frequentemente possui a mesma largura que a espessura do filme). Essa situação é ilustrada na Figura 9 (a) e o tipo de contato resultante é chamado de bloqueador (retificador), formando uma barreira para a injeção de cargas no semicondutor. Essa barreira energética é conhecida como "barreira Schottky" [37].

Quando Φ_m é maior que Φ_p , ocorre a transferência de elétrons do semicondutor para o metal, aumentando os portadores positivos no polímero próximo à interface de contato, conforme ilustrado na Figura 9 (b). A região onde há um acúmulo de portadores positivos no polímero é chamada de região de acumulação e, nesse caso, o contato é ôhmico, pois não apresenta barreiras para a injeção de cargas na interface [37], [38].

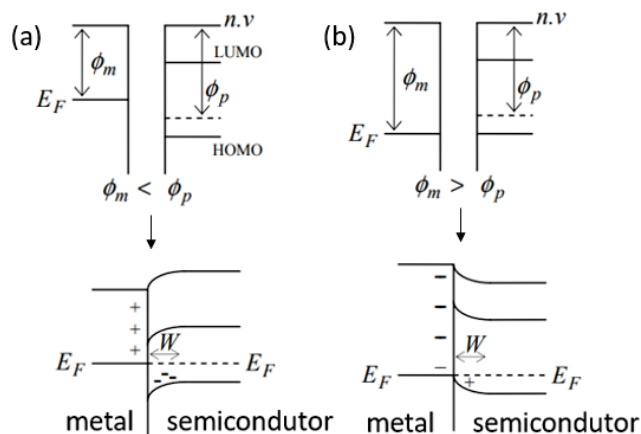


Figura 9: Diagrama de níveis de energia para a interface metal/semicondutor. A situação representada em (a) indica a formação de um contato retificador, com o aparecimento da barreira “Schottky”. Em (b) a situação é representada para a formação de um contato ôhmico. Na figura, n.v. significa nível de vácuo.

2.1.6 Interface Doador/Aceitador

Para gerar foto-corrente, os éxcitons na camada ativa devem ser transportados até a interface semicondutor/metal, em que são dissociados em cargas livres. Um modelo comum para isso é a heterojunção, que utiliza dois materiais fotossensíveis com diferentes afinidades eletrônicas para promover a dissociação dos éxcitons [33]. No caso de semicondutor híbrido, a dissociação ocorre no contorno de grão. Os dispositivos podem ser de heterojunção em bicamada ou heterojunção em volume.

Na Figura 10, a distribuição da intensidade luminosa é mostrada com um banda próximo à interface Doador (D)/Aceitador (A), indicando que a eficiência de foto-conversão é maximizada quando a luz é concentrada nessa interface.

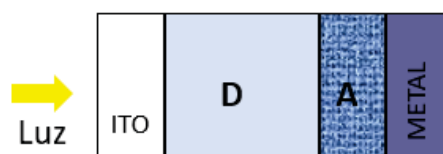


Figura 10: Representação de um dispositivo fotovoltaico em bicamada.

Em um dispositivo de bicamada, os éxcitons gerados se difundem do material doador em direção à interface com o material aceitador, que é escolhido por sua alta eletronegatividade. O material aceitador fornece a energia necessária para separar o éxciton, permitindo que o elétron se mova para um estado de energia mais baixo dentro do aceitador. Nesse processo, a transferência de carga resulta na dissociação

do éxciton: os elétrons se movem para o aceitador, enquanto o buraco permanece no doador [33].

Outra abordagem para criar um dispositivo orgânico por heterojunção é misturar materiais com afinidades eletrônicas adequadas, formando uma heterojunção em volume. Esse método aumenta a dissociação dos éxcitons e melhora a eficiência dos dispositivos, criando interfaces D/A em toda a extensão da camada ativa. Assim, a interface D/A está localizada a uma distância menor do que o comprimento de difusão dos éxcitons. Com a interface dispersa ao longo do volume, o comprimento de difusão dos éxcitons é reduzido, permitindo que eles sejam dissociados idealmente dentro do seu tempo de vida. A Figura 11 mostra um corte transversal de um dispositivo com heterojunção em volume, destacando a interface D/A ao longo de toda a camada ativa. Nesse tipo de heterojunção, a luz é absorvida pelo material doador, que neste caso é um polímero. Um éxciton é gerado e dissociado na interface D/A, separando espacialmente o elétron do buraco, que passam a estar em dois meios diferentes [33].

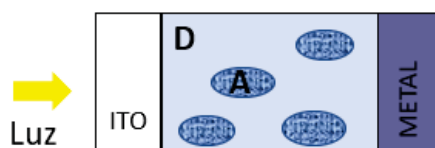


Figura 11: Esquema de um dispositivo com estrutura heterojunção indicando os materiais doadores (D) e aceitadores de elétrons (A).

2.2 DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO

Uma célula fotovoltaica, que é um dispositivo optoeletrônico, converte diretamente a luz solar em eletricidade usando o efeito fotovoltaico. A célula fotovoltaica opera através de três etapas principais: absorção de fótons de luz solar, geração de pares elétron-buraco ou éxcitons; separação de elétrons e buracos; e, finalmente, extração dessas cargas separadas para eletrodos opostos para gerar eletricidade em um circuito externo.

Na estrutura de uma célula fotovoltaica, a camada ativa é depositada sobre um dos eletrodos, conhecido como ânodo, com um nível de energia inferior ao nível de vácuo (Figura 12). Quando a célula fotovoltaica é iluminada pela luz solar, as camadas semicondutoras da célula solar absorverão os fótons incidentes com energia superior à banda proibida das camadas semicondutoras. Após a absorção dos fótons, os

elétrons na banda de valência serão excitados para a banda de condução e os pares elétron-buraco ou éxcitons (dependendo da energia de ligação entre elétrons e buracos) serão gerados. Para otimizar o transporte de cargas entre as camadas, são adicionadas duas camadas auxiliares.

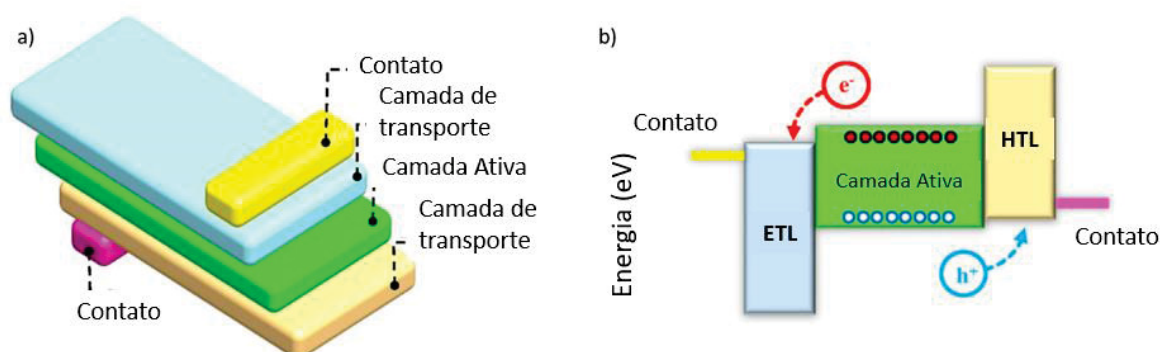


Figura 12: (a) Representação esquemática de uma célula solar e (b) representação dos níveis de energia e transporte de elétrons e buracos.

A primeira é a camada de transporte de buracos, ou HTL, que facilita o transporte de buracos em direção ao ânodo e possui um nível de energia intermediário. A segunda é a camada de transporte de elétrons, ou ETL, que bloqueia os buracos e permite um transporte eficiente de elétrons em direção ao cátodo. Alguns dos elétrons e buracos se recombinarão por meio de diferentes processos de recombinação, como recombinação radiativa [30], recombinação de Auger [39] e recombinação de Shockley-Read-Hall [40], antes de alcançarem os eletrodos. Os portadores de carga que não se recombinam serão coletados pelos eletrodos e transportados para um circuito externo para gerar eletricidade. Alguns portadores de carga são inúteis para a geração de foto-corrente, estes não serão coletados e poderão aumentar a resistência interna do dispositivo. Essas camadas auxiliares desempenham um papel crucial na extração e coleta dos portadores de carga gerados pela luz, reduzindo as recombinações indesejadas e melhorando o desempenho das células fotovoltaicas. Conhecidas como camadas intercalares, contribuem significativamente para aumentar a eficiência e estabilidade desses dispositivos. 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 12.

2.2.1 Caracterização elétrica de um dispositivo fotovoltaico

A medição das células fotovoltaicas em laboratório é realizada sob a iluminação do espectro do ar massa 1.5 (AM1.5) com intensidade de 100 mW/cm^2 , segundo convenção de medidas. A potência de entrada da iluminação solar é denotada como P_{in} . A Figura 13 mostra um típico gráfico da curva de densidade de corrente (J) em função da tensão (V) das células solares sob iluminação e em condições de escuro.

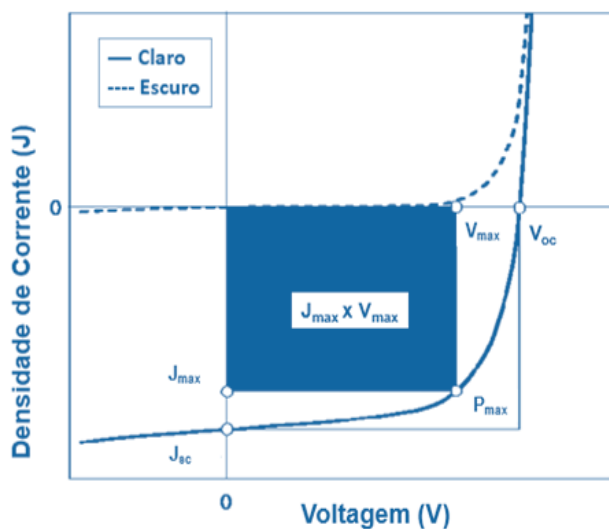


Figura 13: Curva característica $J \times V$ de um OSC no escuro e sob iluminação. O ponto onde o produto entre a densidade de corrente e voltagem for maximizado ($J_{max} \times V_{max}$) resulta no ponto de potência máxima de saída do dispositivo.

A área sombreada ($J_{max} \times V_{max}$) indica a potência máxima de saída (P_{max}) da célula. Quando ajustamos a tensão para zero, o valor da corrente é chamado de corrente de curto-circuito, J_{sc} , da célula. Quando ajustamos a corrente para zero, o valor da tensão é chamado de tensão de circuito aberto, V_{oc} , da célula. A partir da curva característica de densidade de corrente por tensão ($J \times V$) das células solares sob iluminação, pode-se obter a eficiência de conversão de energia (*Power Conversion Efficiency* - PCE) (Equação 3) das células solares, que é definida como a razão entre P_{max} e a potência de luz incidente (P_{in}), que também pode ser definida em função do fator de preenchimento (FF- *fill factor*) (Equação 4), que é definido pela seguinte equação:

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} = FF \frac{J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}}, \quad (3)$$

$$FF = \frac{J_{max} \cdot V_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}}. \quad (4)$$

O FF indica a qualidade do dispositivo no transporte de cargas entre as interfaces, enquanto o PCE de uma célula solar orgânica é afetado pela qualidade da camada ativa e pela resistência do circuito equivalente do dispositivo.

2.2.2 Diagrama de circuito equivalente

Para compreender melhor o funcionamento de um dispositivo fotovoltaico buscando uma descrição mais correta da curva $J \times V$, podemos utilizar um diagrama de circuito equivalente (DCE). A Figura 14 apresenta um DCE para uma célula fotovoltaica sob iluminação.

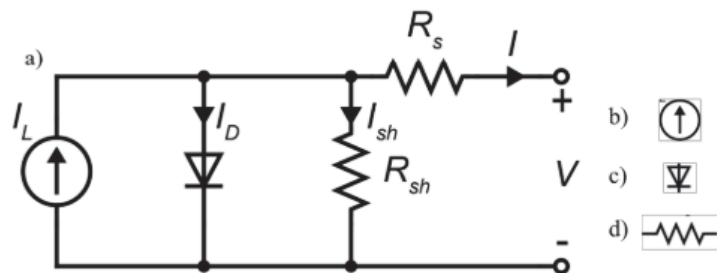


Figura 14: a) Representação de um circuito equivalente de um dispositivo fotovoltaico. Representação simbólica de b) fonte de corrente, c) diodo e d) resistência elétrica

A corrente de saída de um dispositivo (I), que é mostrada no gráfico experimental de $J \times V$ é dada pela equação 5 (a), onde tem as contribuições de I_L , que é a corrente gerada sob iluminação, I_D , que é a perda de corrente por efeitos de recombinação e I_{sh} , que representa a corrente de perda do sistema. Sendo que I_{sh} é dada pela equação 5 (b):

$$I = I_L - I_D - I_{SH} \quad , \quad 5 (a)$$

$$I_{SH} = \frac{V + IR_s}{R_{SH}} \quad . \quad 5 (b)$$

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 6 (a) e 6 (b):

$$R_s = \left(\frac{dI}{dV} \right)_{V=V_{oc}}^{-1} \quad , \quad 6 (a)$$

$$R_s = \left(\frac{dI}{dV} \right)_{V=0}^{-1} \quad . \quad 6 (b)$$

Os efeitos dos elementos resistivos na curva característica podem ser observados na Figura 15:

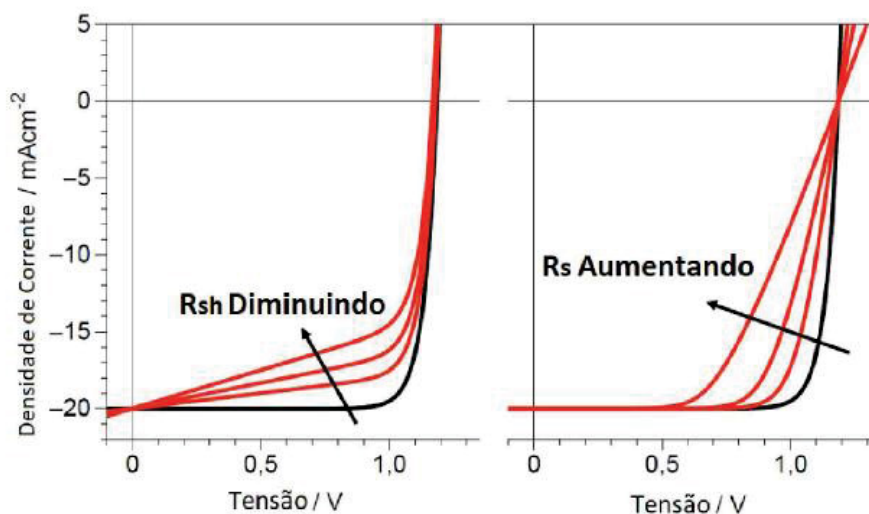


Figura 15: Na figura temos uma simulação que mostra a mudança do comportamento da curva característica, devido a elementos resistivos. Veja que a R_{sh} afeta a inclinação da curva no início, próximo à $V = 0$, enquanto que, R_s altera a inclinação no final, próximo à $V = V_{oc}$ [41].

Num cenário ideal, a resistência em série (R_s) seria nula, enquanto a resistência em paralelo (R_{sh}) tenderia ao infinito, eliminando perdas de potência devido ao efeito Joule. Contudo, em dispositivos fotovoltaicos, especialmente aqueles que empregam filmes finos de semicondutores orgânicos ou semicondutores híbridos, essa situação ideal não é alcançada. Problemas estruturais durante a deposição do filme podem resultar na formação de regiões não preenchidas, conhecidas como *pinholes*, que podem causar curtos-circuitos entre os eletrodos. Essas imperfeições contribuem para o aumento da resistência em série do dispositivo, reduzindo sua eficiência e comprometendo a coleta eficiente de carga elétrica e as próprias propriedades intrínsecas dos materiais produzem resistências não ideais.

2.3 DISPOSITIVOS SENSORES DE GÁS

Nas últimas décadas, com o rápido desenvolvimento da industrialização e urbanização, a grande poluição atmosférica é um risco à sobrevivência e ao desenvolvimento humano. Além disso, um vazamento de gases inflamáveis e explosivos pode resultar em perda de vidas e danos materiais. Portanto, a detecção eficaz e em tempo real desses gases nocivos através do uso de sensores de gás se faz necessária.

A camada ativa dos sensores de gases determina sua seletividade, resposta, sensibilidade, tempo de resposta e tempo de recuperação. Os sensores de gases que possuem camada ativa baseada em reações químicas geram uma resposta (Figura 16) em tempo real na forma de um sinal elétrico amplificado. A variação desta resposta varia com os materiais e gases utilizados. Esta interação pode ocorrer através de adsorção física ou química (interação de superfície), ou por absorção (interação de volume) e pode ser quantificada considerando a curva característica do sensor (Equação 7) [42].

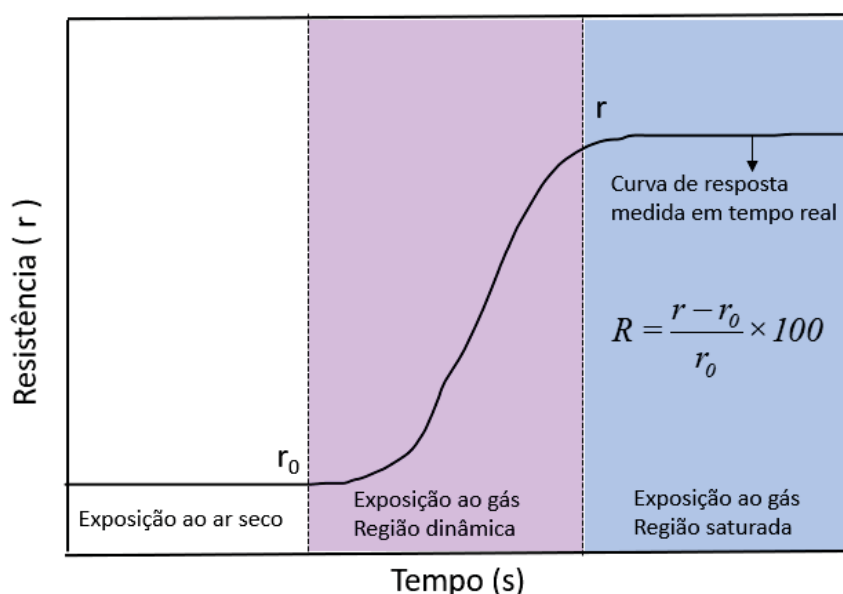


Figura 16: Curvas características de resposta de sensores de gás

$$R = \frac{r - r_0}{r_0} \times 100, \quad (7)$$

onde R é a Resposta, r_0 é a resistência inicial do sensor e r é resistência durante a exposição ao gás.

Com o objetivo de caracterizar um sensor de gás, é possível realizar diversas medidas. As principais são: sensibilidade do sensor, apresentando o limite de detecção de gás no ambiente; seletividade, que apresenta a diferença de detecção para diferentes analitos; tempo de resposta do sensor para detecção do gás e tempo de recuperação; influência da temperatura e umidade na detecção do gás, entre outros.

2.3.1 Processo de Adsorção

Moléculas e partículas podem interagir com materiais sólidos por absorção ou adsorção. Na adsorção, as moléculas (ou partículas) se ligam à superfície do material, formando interações físicas ou químicas entre o adsorvente (material da superfície) e o adsorvato (molécula ou partícula). Na absorção, as moléculas penetram no interior do sólido (Figura 17).

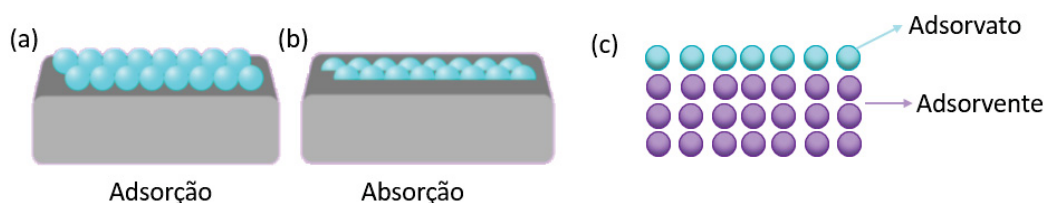


Figura 17: Diagrama esquemático da interação de adsorção (a), Absorção (b) e a adsorvente e adsorvato (c).

Fenômenos como adsorção e dessorção influenciam o comportamento elétrico de um material. A adsorção pode ser classificada em fisissorção, um processo reversível com ligações fracas de Van der Waals, e quimissorção, um processo irreversível com ligações químicas covalentes fortes [43]–[45] (Figura 18).

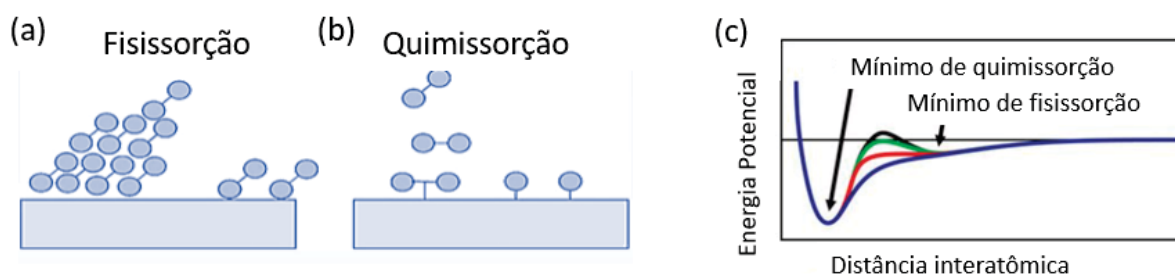


Figura 18: Representação esquemática do processo de (a) fisissorção e (b) quimissorção, e (c) curva de energia potencial versus a distância durante estes processos (Adaptada de [44]).

No estudo de adsorção, a fisissorção é preferida devido à sua rapidez de ligação e eficiência, pois não necessita de uma barreira de ativação energética, diferentemente da quimissorção (Figura 18 c). A fisissorção inicia com ligações fracas de Van der Waals e pode avançar para quimissorção, que requer mais energia para formar ligações químicas fortes, envolvendo diferentes barreiras energéticas. Se a

energia térmica da molécula for suficiente, a quimissorção pode ocorrer imediatamente [44].

2.3.2 Isotermas de Adsorção

Nas últimas décadas, tem havido um aumento significativo no estudo de diferentes sistemas adsorvato-adsorvente, resultando na apresentação de vários tipos de isotermas de adsorção. Esses incluem as classificadas pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) como tipos I, II, III, IV e V, juntamente com as isotermas de adsorção tipo VI, também conhecidas como isotermas escalonadas, e curvas de ruptura escalonadas (Figura 19). Apesar desses avanços, encontrar um modelo empírico, semiempírico ou físico que se ajuste com precisão a várias isotermas de adsorção continua sendo um desafio [46]–[48].

As isotermas de adsorção geralmente se dividem em seis tipos principais: tipo I (Langmuir), II, III, IV, V e VI (escalados). Todas essas isotermas podem ser entendidas como uma mistura de curvas côncavas e convexas. O ponto de inflexão indica uma mudança na interação gás-sólido ou gás-gás durante os diferentes processos de adsorção, representando diferentes fases de adsorção [48].

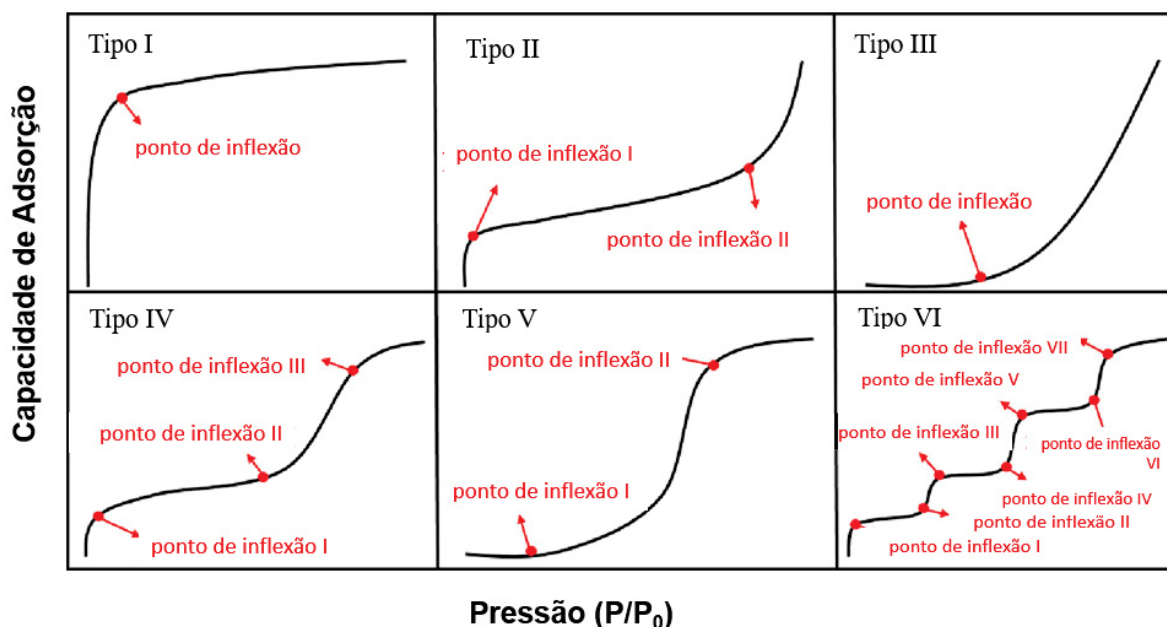


Figura 19: Representação das 6 Isotermas da IUPAC (Adaptado de [48])

Simplificando, as isotermas mais simples e representativas são os tipos I e III, que são convexas e côncavas, respectivamente. Isso sugere que isotermas mais

complexas podem ser uma combinação das contribuições dos tipos I e/ou III [48]. Além da análise qualitativa, é possível realizar uma modelagem quantitativa, considerando modelos empíricos e semiempíricos de adsorção polinomial e as variáveis de adsorção. Dois modelos de isoterma comumente utilizados na adsorção de gases são o de Langmuir e o de Freundlich, diferenciados pela homogeneidade eletrônica do adsorvente [48].

A isoterma de Langmuir descreve a formação de uma monocamada uniforme em superfícies com sítios de adsorção homogêneos e independentes. Sua equação (8) é [49], [50]:

$$\frac{x}{K'} = \frac{KP}{1+KP} \quad , \quad (8)$$

onde x é a quantidade de adsorvato, K' é a capacidade máxima de adsorção, K é o coeficiente de adsorção e P é a pressão.

A isoterma de Freundlich aplica-se a superfícies heterogêneas com sítios de diferentes energias, resultando em adsorção não uniforme. Sua equação (9) é [51]:

$$x = kP^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

onde x é a quantidade de adsorvato, k é a constante de Freundlich, P é a pressão e n reflete a heterogeneidade da superfície.

2.4 PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE ZINCO

O Óxido de Zinco (ZnO) é um material de interesse tecnológico devido as suas diversas aplicações, como sensores de gás, LEDs, condutores transparentes e dispositivos fotovoltaicos. É um semicondutor intrínseco do tipo n com ampla energia de banda direta ajustável (3,37 eV) e alta energia de ligação do éxciton (60 meV). Comparado a outros materiais semicondutores, o ZnO é fácil de sintetizar, possui baixa toxicidade e também é caracterizado pelo seu baixo custo, bem como pela sua abundância na natureza [52]. As estruturas cristalinas do ZnO são wurtzita, blenda de zinco e sal-gema (Figura 20).

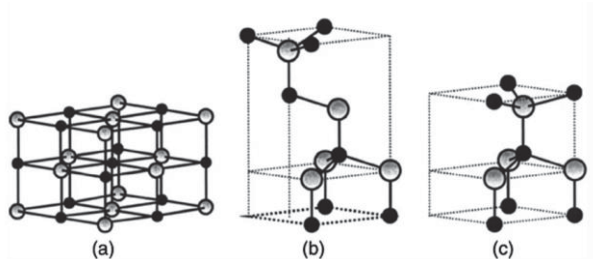


Figura 20: Estruturas cristalinas de ZnO: sal-gema cúbico (a), blenda cúbica de zinco (b) e wurtzita hexagonal (c). As esferas sombreadas em cinza e preto representam átomos de zinco e oxigênio [53].

Sob condições ambiente, a fase termodinamicamente estável é a wurtzita hexagonal [53]. Essa é uma estrutura relativamente aberta, com uma rede hexagonal compacta onde os átomos de Zn ocupam metade dos sítios tetraédricos. Todos os sítios octaédricos estão vazios. Portanto, existem muitos locais para o ZnO acomodar defeitos intrínsecos (ou seja, intersticiais de Zn), vacâncias de oxigênio e dopantes extrínsecos [54].

O filme fino de ZnO pode ser sintetizado por processos de deposição de laser pulsado, *sputtering* e sol-gel, entre outras [55]. Por possuir estrutura cristalina, o filme geralmente possui defeitos estruturais e impurezas que afetam as propriedades ópticas e elétricas. Para controlar os defeitos, utiliza-se o recozimento a alta temperatura ou dopagem aditiva com íons metálicos ou polímeros, modificação na solução de formação do filme, por exemplo [56]. Além disso, o ZnO apresenta moléculas de oxigênio adsorvidas em sua superfície, facilitando a geração de espécies ionizadas com a capacidade de capturar elétrons da banda condutora do óxido. Esse fenômeno culmina na formação de uma camada de depleção na superfície do óxido. Tais atributos impulsionam a ampla utilização do ZnO na confecção de sensores químicos [52].

2.5 PROPRIEDADE DE PONTOS QUÂNTICOS DE DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO

Nanomateriais bidimensionais de metais de transição, como MoS₂, MoSe₂, WS₂ e WSe₂, têm despertado grande interesse recentemente, devido às suas propriedades singulares, tais como ópticas, eletroquímicas e catalíticas. Isso resultou em diversas aplicações promissoras em áreas como detecção, foto catálise, energia, biomedicina e outros campos correlatos. Além disso, quando esses nanomateriais 2D são submetidos a tratamentos adicionais, seu tamanho diminui ainda mais,

produzindo pontos quânticos com propriedades ópticas distintas, ampliando seu potencial de aplicação em diversos setores (Figura 21) [57].

Os pontos quânticos de dissulfeto de molibdênio (MoS₂ QDs) destacam-se entre os pontos quânticos de dicalcogenetos de metal de transição, ganhando considerável atenção em diversas áreas devido à sua fabricação simplificada e excelente biocompatibilidade [58]. O MoS₂ é um semiconductor com *bandgap* indireto de 1,3 eV, que é modificado para um band gap direto de 1,8 eV, quando reduzido a poucas camadas. Descobertas recentes revelaram que a eletrocatalise de filmes de MoS₂ cultivados em CVD atomicamente finos é altamente influenciada pelo número de camadas, correlacionando-se com o salto de elétrons entre as camadas de MoS₂. Com base nisso, sugere-se que pontos quânticos de MoS₂, com dimensões laterais muito pequenas, podem apresentar uma atividade catalítica aprimorada devido à presença de locais de borda de enxofre insaturados e a uma melhor transferência de elétrons devido ao número reduzido de camadas [57], [59].

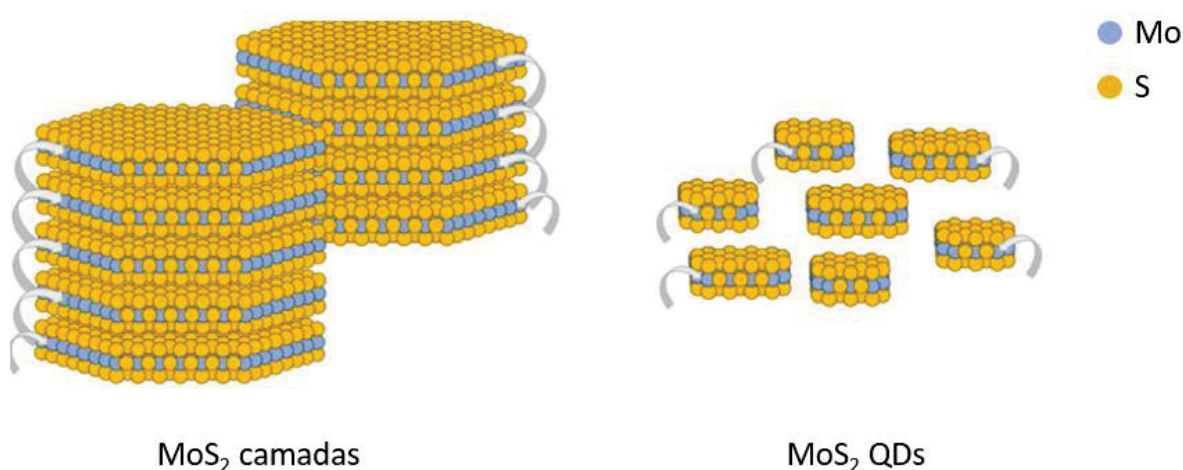


Figura 21: Representação gráfica da estrutura do MoS₂ em camadas e em pontos quânticos. Adaptado de [59].

O MoS₂ apresenta potencial significativo em aplicações fotovoltaicas devido à sua rápida dinâmica de portadores e à sua eficiente absorção óptica, o que contribui para menores taxas de recombinação [60]. O alinhamento vertical das camadas de MoS₂ em pontos quânticos de MoS₂ tem sido observado para melhorar a cristalização da perovskita, resultando em uma estrutura cristalina mais refinada e na redução de defeitos interfaciais, o que beneficia o desempenho das células solares [61]. A inclusão de nano folhas de MoS₂ nos filmes de perovskita é capaz de promover um crescimento cristalino direcionado e uma maior pureza de fase, reduzindo o estresse

na rede do filme de perovskita [62]. Isso leva a uma melhoria geral no desempenho fotovoltaico e na durabilidade das células solares de perovskita.

2.6 DO LABORATORIO PARA A INDUSTRIA: TECNOLOGIAS APLICÁVEIS A PRODUÇÃO EM LARGA ESCALA

2.6.1 Tecnologia de deposição por revestimento (*Slot-Die Coating*)

A aplicação do método de deposição por revestimento, os primeiros princípios do *roll-to-roll*, é um processo de fabricação inventado por Albert Beguin para a *Eastman Kodak Company*, em 1951 [63], para revestir filmes foto sensíveis para a indústria da fotografia. O desenvolvimento contínuo do método de revestimento de rolo para rolo facilitou melhorias na fabricação de revestimentos para dispositivos fotovoltaicos eletrônicos [15], [64], [65], e em futuras aplicações como eletrônicos impressos e flexíveis, como neste trabalho.

O aumento de escala de pequenos dispositivos em substrato de vidro para módulos *roll-to-roll* em grandes áreas é extremamente desafiador. Uma razão é que muitas técnicas comumente usadas para preparar dispositivos no laboratório (revestimento por centrifugação, deposição de metais por evaporação, etc.) não são compatíveis com a alta produção de rolo pra rolo. É necessário pensar em como produzir dispositivos que não necessitem de um ambiente a vácuo para serem depositados e como fazer a deposição das camadas desse dispositivo de modo que apresente uma resposta satisfatória [64], [65]. Tecnologias alternativas para depositar a solução precursora em grandes áreas são baseadas na ejeção de gotículas de tinta (*spray-coating* e revestimento por jato de tinta), em técnicas assistidas por menisco (*slot-die coating* e *blade-coating*) ou em deposição padronizada (*screen-printing* ou impressão em gravura) [14], [15].

Atualmente, os métodos mais populares de deposição de solução precursora são o *blade-coating* e o *slot-die coating*, devido à sua boa homogeneidade de espessura em substratos de grande área e à sua compatibilidade com uma ampla variedade de tintas precursoras de dispositivos eletrônicos [14], [15], [64]. Portanto, o método de deposição por revestimento, o *slot-die coating* (Figura 22) é um método possível de ser adaptado para uso em larga escala, pois garante reprodutibilidade e tem pouco, ou nenhum, desperdício de material.

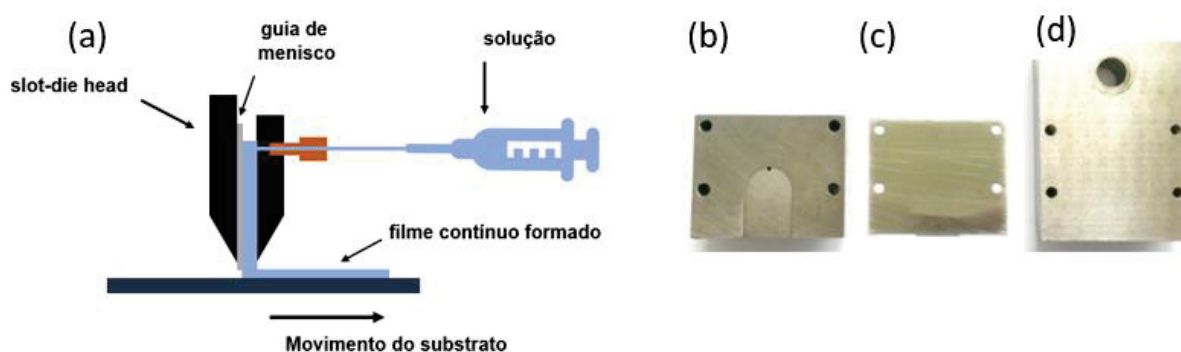


Figura 22: a) Representação do método *Slot-die coating*, e exemplo das 3 peças de um *slot-die head*. (a) a parte da frente do *slot-die head* com uma fenda, (b) a lâmina de aço como guia de menisco, (c) a parte de trás do *slot-die head*.

Uma das peças principais para fazer a deposição por *slot-die* é o *slot-die head* (cabeçote), representado na Figura 22 (b) – (d), com uma folha de aço que atua como guia de menisco para controlar a largura de linha de deposição (Figura 22 c). Na deposição, um menisco é formado entre o substrato em movimento e o cabeçote. O menisco é alimentado continuamente com tinta através de uma fenda dentro do cabeçote (Figura 22 b) e o movimento do substrato leva à deposição de uma camada muito homogênea ao longo do substrato [14], [15], [64].

No processo de *slot-die coating*, várias variáveis são cruciais para garantir a uniformidade, a espessura e a qualidade do filme depositado. As principais variáveis que influenciam esse processo incluem [66]–[68]:

- i) Propriedades da tinta (ou solução):
 - Viscosidade: uma viscosidade adequada é fundamental para que o fluido flua de forma controlada, permitindo a formação de um filme uniforme.
 - Tensão Superficial: influencia a molhabilidade do fluido sobre o substrato, o que impacta a uniformidade e adesão do filme.
 - Concentração de Sólidos: a quantidade de material ativo (ou de sólidos) na solução determina a espessura e densidade do filme após a secagem.
- ii) Taxa de Fluxo: a velocidade de alimentação da solução através do *slot-die* afeta diretamente a espessura do filme. Um fluxo muito alto pode resultar em um filme mais espesso e menos uniforme, enquanto um fluxo muito baixo pode deixar o filme muito fino ou com áreas descobertas.
- iii) Velocidade de Recuo do Substrato: a taxa de recuo, ou velocidade com que o substrato se move sob o *slot-die*, é fundamental para controlar a

espessura do filme. Uma velocidade de recuo mais lenta resulta em um filme mais espesso, enquanto uma velocidade mais rápida tende a criar um filme mais fino.

- iv) Espessura da Fenda do Slot-Die: a largura da fenda por onde o fluido é dispensado também influencia a espessura do filme. Ajustes na espessura da fenda permitem controlar a quantidade de solução aplicada ao substrato.
- v) Temperatura: a temperatura pode afetar tanto a viscosidade da solução quanto a taxa de evaporação do solvente. Controlar a temperatura do fluido e do ambiente é importante para obter um revestimento uniforme e para evitar defeitos durante a secagem.
- vi) Pressão de Dispensação: a pressão aplicada para forçar a solução através da fenda impacta o fluxo e, conseqüentemente, a espessura do filme. Uma pressão bem ajustada ajuda a manter a estabilidade do jato de solução, evitando oscilações que podem causar defeitos no filme.
- vii) Espaço entre o Slot-Die e o Substrato: a distância entre o slot-die e o substrato influencia a formação do filme. Uma distância muito grande pode causar instabilidade no filme e na aplicação, enquanto uma distância muito pequena pode resultar em atrito ou em danos ao filme durante o processo.
- viii) Uniformidade do Substrato: a planicidade e a regularidade do substrato são essenciais para um filme homogêneo, pois superfícies irregulares podem causar variações de espessura e formação de defeitos no filme final.

Essas variáveis precisam ser otimizadas e controladas em conjunto para alcançar um filme uniforme com as propriedades desejadas.

2.6.2 Tecnologia de Plasma

Neste trabalho, serão estudados plasmas em desequilíbrio termodinâmico gerados via descargas elétricas à pressão atmosférica para utilização na modificação de superfícies, melhorando a adesão. Este capítulo terá como objetivo primeiro fornecer um contexto geral sobre os processos de ionização de gases e os parâmetros

importantes que são usados para caracterizar tal descarga. Posteriormente, será feita uma breve análise dos diferentes tipos de fontes de plasma a pressão atmosférica.

A palavra plasma deriva do grego *pláссо*, que significa moldar. Irving Langmuir foi o primeiro a usar o termo plasma, sugerindo as propriedades fluidas dessa forma de matéria na qual elétrons e íons são transportados livremente, assim como o plasma sanguíneo "transporta corpúsculos vermelhos e brancos e germes" [69].

O plasma é frequentemente considerado como o quarto estado da matéria, sendo um gás quasineutro composto por partículas carregadas e neutras, exibindo comportamento coletivo. Pode ser produzido aquecendo um gás ou aplicando campos eletromagnéticos intensos, a energia aplicada ioniza o gás (chamado gás de trabalho), dissociando as ligações moleculares. O plasma pode ser classificado segundo [70]:

- i) pressão de operação: baixa pressão ou pressão atmosférica;
- ii) temperatura: baixa temperatura, onde a temperatura das partículas pesadas (íons) e moléculas do gás está abaixo de 2000 K ou alta temperatura, onde a temperatura das partículas pesadas está acima de 2000 K;
- iii) Termodinâmica: Plasmas térmicos, que estão em estado de equilíbrio termodinâmico ($T_{\text{elétron}} \approx T_{\text{íon}} \approx T_{\text{gás}}$) ou Plasmas não térmicos, que estão fora de equilíbrio ($T_{\text{elétron}} \gg T_{\text{íon}} \approx T_{\text{gás}}$)
- iv) Gerador: Descarga de micro-ondas ($300 \text{ MHz} \leq f \leq 300 \text{ GHz}$); Radio Frequência (i.e. 13,56 MHz); descarga de Corrente Alternada; descarga de Corrente Contínua.

2.6.2.1 Ionização de Gás

Embora múltiplas fontes de energia possam ser utilizadas para gerar plasma, incluindo radiação ionizante intensa, excitação térmica ou campos magnéticos oscilantes, este trabalho está principalmente preocupado com descargas elétricas que são sustentadas por meio de campos elétricos aplicados. O plasma de descarga elétrica requer a transição de um gás isolante com uma densidade de elétrons negligenciável (n_e), para um fluido condutor contendo um número significativo de íons e elétrons. Esse processo é chamado de ignição do plasma. A ignição do plasma em descargas elétricas foi inicialmente estudada e descrita por abordagem da Física Clássica por Townsend [71], e posteriormente por Loeb e Meek [72].

Para iniciar e manter o plasma, é necessário acelerar um pequeno número de elétrons iniciais, as partículas carregadas ficam mais móveis no gás, em um campo elétrico ou magnético aplicado. Esses elétrons energéticos então colidem com as partículas de gás, levando a reações de ionização e à geração de elétrons livres adicionais. Esse ciclo de aceleração e colisão aumenta rapidamente a população de portadores de carga, formando o plasma. Dependendo de fatores como geometria de descarga, modo de excitação e composição do gás, podem ocorrer vários modos de descarga, incluindo corona, descargas luminosas e arcos elétricos. Nos plasmas frios, o grau de ionização (η) dado pela equação 10 é tipicamente da ordem de 10^{-4} a 10^{-5} , sendo que os gases consistem principalmente de partículas neutras [73]

$$\eta = n_e / (n_i + N) \quad (10)$$

onde n_e é a densidade de elétrons e é igual a densidade de íons n_i , e N é o número absoluto de moléculas neutras.

2.6.2.2 Distribuição de Potencial

O plasma é gerado por meio da ionização do gás, predominantemente devido às colisões entre elétrons altamente energéticos e as espécies de gás neutro.[73], [74] Isso resulta em uma alteração na distribuição de potencial entre os dois eletrodos, conforme indicado pelas linhas vermelhas na Figura 23. Na Figura 23 (a), é apresentado um esquema de um gás em uma câmara e os respectivos eletrodos de um sistema elétrico de banda. Inicialmente, os íons e elétrons do gás estão presentes em uma densidade numérica muito baixa, sendo acelerados pelo campo elétrico imposto pela fonte de alimentação (Figura 23 b). Com um potencial e pressão específicos e pressão suficientemente baixa, a quebra do gás dielétrico é alcançada, e uma descarga luminescente (ou seja, o plasma) é estabelecida [75]. Isso resulta na alteração da distribuição de potencial ao longo da descarga, como ilustrado na Figura 23 (c), devido à geração de um número significativo de espécies carregadas. Durante o regime de plasma, a região de brilho é aproximadamente equipotencial, exibindo um potencial positivo conhecido como potencial de plasma (V_{pl}), e o campo elétrico fica restrito próximo às bainhas do cátodo e do ânodo [76].

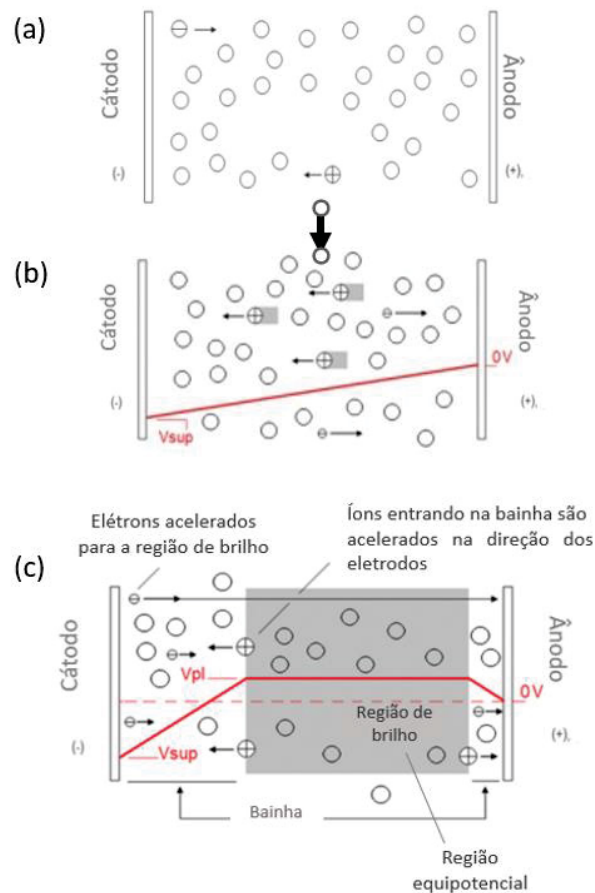


Figura 23: Representação da distribuição do potencial de descarga entre os eletrodos de um sistema elétrico de banda utilizado em processo de plasma (a) antes da aplicação de potencial, (b) durante a aplicação de potencial e (c) durante a geração da região de brilho.

2.6.2.3 Colisões em Plasma

Após a ignição, a densidade de espécies carregadas em um plasma aumentará rapidamente. Os elétrons acelerados no campo elétrico sofrerão múltiplas colisões com o gás circundante, de modo que elas serão elásticas ou inelásticas, dependendo da conservação ou não da energia cinética total dos pares em colisão. A frequência das colisões determina a distância percorrida por um elétron entre dois eventos de colisão, conhecida como caminho livre médio do elétron (λ_e) (Equação 11). Esse parâmetro depende fortemente da densidade de número de partículas (n_g) e da seção transversal efetiva de colisão (σ_{ef}) das espécies gasosas circundantes, sendo o λ_e estimado por

$$\lambda_e = \frac{1}{\sigma_{ef} \cdot n_g} \quad (11)$$

Os plasmas utilizados neste estudo são considerados fracamente ionizados, como já dito. Portanto, as colisões predominantes em plasmas fracamente ionizados são entre elétrons e espécies neutras. Nessas condições, a σ_{ef} é principalmente determinada pela seção transversal de colisão elástica do gás neutro original.

Em plasmas de hélio à pressão atmosférica, por exemplo, a seção transversal de colisão elástica é da ordem de 10^{-19} m^2 [77], e a densidade numérica do hélio é de 10^{25} m^{-3} , resultando em um caminho livre médio de $\lambda_e \approx 1 \text{ }\mu\text{m}$. Para facilitar a comparação, o caminho livre médio dos átomos de hélio no gás de hélio é uma ordem de magnitude menor, $\lambda_{\text{He}} \approx 100 \text{ nm}$, destacando a assimetria entre o comportamento de espécies pesadas e elétrons em um plasma.

Embora o caminho livre médio dos elétrons seja determinado por colisões elásticas, os eventos de ionização e excitação que mantêm o plasma são governados por seções transversais de colisão inelásticas, que são altamente dependentes da energia do elétron. Devido às altas energias geralmente envolvidas, esses valores são comumente expressos como temperatura eletrônica (T_e), definida como $T_e = 2/3\epsilon_e$, onde ϵ_e é a energia média dos elétrons no plasma. Por conveniência, a temperatura eletrônica é comumente expressa em unidades de elétron-volts (eV) dividindo a temperatura termodinâmica dos elétrons em Kelvin (K) pela constante de Boltzmann ($1 \text{ eV} \approx 11600 \text{ K}$).

2.6.2.4 Termodinâmica em Plasma

A temperatura característica de um plasma é determinada pela energia cinética média de seus componentes (elétrons e íons). Contudo, devido à significativa diferença de massa entre elétrons e íons, suas respectivas energias cinéticas (T_e – temperatura dos elétrons, T_i – temperatura dos íons) frequentemente permanecem distintas. Quando há uma ampla discrepância nos valores de temperatura ($T_e > T_i$), o plasma não atinge o equilíbrio térmico e é classificado como não equilibrado ou não térmico [78]. Em plasmas não térmicos, a maior parte da energia elétrica aplicada é direcionada para a geração de elétrons de alta energia, em vez de aquecer o gás. Isso resulta em uma troca de energia reduzida com as partículas leves, mantendo os íons relativamente frios. Enquanto os elétrons possuem energia suficiente para ionizar moléculas e átomos, originando espécies excitadas e radicais livres, a temperatura do gás permanece várias ordens de magnitude mais baixa. Esses elétrons, com uma

temperatura da ordem de alguns elétrons-volts (eV), são capazes de iniciar reações químicas que, de outra forma, seriam proibidas sob as mesmas condições. Assim, os plasmas não térmicos podem aprimorar a eficiência de vários processos físicos e químicos relacionados ao processamento/manufatura de materiais e, o que é mais importante, terão um impacto significativamente menor no meio ambiente do que as técnicas convencionais.

Terminologia como temperatura eletrônica (T_e), temperatura iônica (T_i), excitação (T_{exc}), vibração (T_{vib}), rotação (T_{rot}) e temperatura do gás ($T_{gás}$) são comumente utilizadas para distinguir entre a distribuição de energias para um tipo escolhido de partícula, ou grau de liberdade em um plasma não térmico. Essa redefinição de temperatura do sistema requer a suposição de que as distribuições de energia observadas estão em equilíbrio entre si, mas não em equilíbrio com o plasma como um todo.

Nos plasmas não-térmicos, a desigualdade entre a temperatura de cada elemento decorre fundamentalmente da ineficiência da transferência de momento entre elétrons e partículas neutras devido ao grande desajuste entre as massas de elétrons e partículas pesadas. Como consequência, milhares de eventos de colisão inelástica são necessários entre elétrons e partículas pesadas para que um plasma alcance o equilíbrio termodinâmico, em um processo chamado termalização. A escala de tempo específica para que os elétrons alcancem o equilíbrio térmico em plasmas à pressão atmosférica se aproxima de 10^{-7} s [76]. Esse valor é consideravelmente grande em comparação com as escalas de tempo para alcançar o equilíbrio vibracional (10^{-8} s) ou rotacional (10^{-10} s), que podem exigir centenas ou até mesmo dezenas de eventos de colisão. Pode-se dizer que a temperatura de qualquer grau de liberdade em uma descarga elétrica é proporcional ao tempo necessário para sua termalização em um plasma não-térmico. Se, nesse tempo de termalização, houver um fluxo significativo de massa ou energia, os plasmas podem ser mantidos em um regime não-térmico.

2.6.2.5 Fontes de Plasma de Pressão Atmosférica

Na grande maioria dos casos, plasmas de pressão atmosférica (APPs) são utilizados em aplicações nas quais precisam entrar em contato com superfícies sensíveis e nas quais processos de vácuo convencionais podem ser indesejáveis ou

impraticáveis, como em produções de dispositivo em larga escala. Para muitas aplicações, como tratamento de superfície, manter uma descarga de plasma sob condições de plasma não-térmico é essencial, pois as temperaturas dos plasmas térmicos podem ser difíceis de conter e podem danificar a maioria dos materiais. Diversas estratégias para gerar descargas não-térmicas adequadas foram exploradas por pesquisadores, resultando em uma ampla variedade de designs de fontes de plasma à pressão atmosférica.

Em descargas elétricas, a energia de um campo externo aplicado é transferida para os elétrons do plasma na forma de energia cinética. Através de colisões repetidas, a energia cinética dos elétrons se dispersa em outros graus de liberdade disponíveis no gás circundante, buscando o equilíbrio térmico. Para minimizar a termalização e, portanto, manter condições não-térmico, gases atômicos como hélio e argônio são comumente escolhidos como o gás de trabalho para descargas de plasma à pressão atmosférica. Os gases atômicos carecem de modos vibracionais e rotacionais que podem absorver energia via impacto de elétrons, tornando mais fácil sustentar uma descarga não-térmico. Em uma descarga de gás atômico, sustentada por um campo elétrico aplicado, a temperatura cinética do gás (T_g) pode ser estimada equilibrando a entrada de energia dos elétrons livres sendo acelerados no campo elétrico (E) com as perdas devido a colisões elásticas com o gás de fundo. Essa equação de balanço de energia é apresentada abaixo [76], [79].

$$T_g = T_e \left(1 - \frac{m_g}{4m_e} \frac{(\lambda_e e E)^2}{E_e^2} \right) \quad (12)$$

onde m_g é a massa do gás base, m_e é a massa do elétron, λ_e é o livre caminho médio do elétron, e é a carga do elétron, E_e é a energia do elétron, T_g é a temperatura do gás de trabalho e T_e é a temperatura dos elétrons.

Como a λ_e é inversamente proporcional à densidade de partículas do gás, consequentemente à pressão, observa-se que a relação entre T_e e T_g é proporcional ao inverso do quadrado da pressão ($T_e/T_g \propto p^{-2}$) [76], [79]. Isso implica que, com o aumento da pressão, torna-se mais desafiador sustentar plasmas em um regime não-térmico. Portanto, as fontes de plasma à pressão atmosférica são frequentemente afetadas por instabilidades, resultando em uma rápida termalização. Um exemplo comum é a transição de um regime de plasmas difusos e instáveis em pressão atmosférica para um regime de arcos elétricos, que são acompanhados por um

aumento rápido na temperatura do gás e podem causar danos ao material em que está sendo feito o tratamento. Isso pode ser contornado desligando rapidamente o potencial de acionamento para evitar o desenvolvimento da instabilidade. Limitar a potência disponível com um caminho de alta impedância entre a fonte de energia e o plasma também é uma estratégia comum.

Os sistemas APPs podem ser classificadas por sua frequência, tipo de ignição, temperatura do gás e configuração do eletrodo. As técnicas de APPs que podem ser adaptadas para dispositivos nanoestruturados, por exemplo, são descarga de barreira dielétrica (DBD), descargas corona e jatos de plasma (Figura 24).

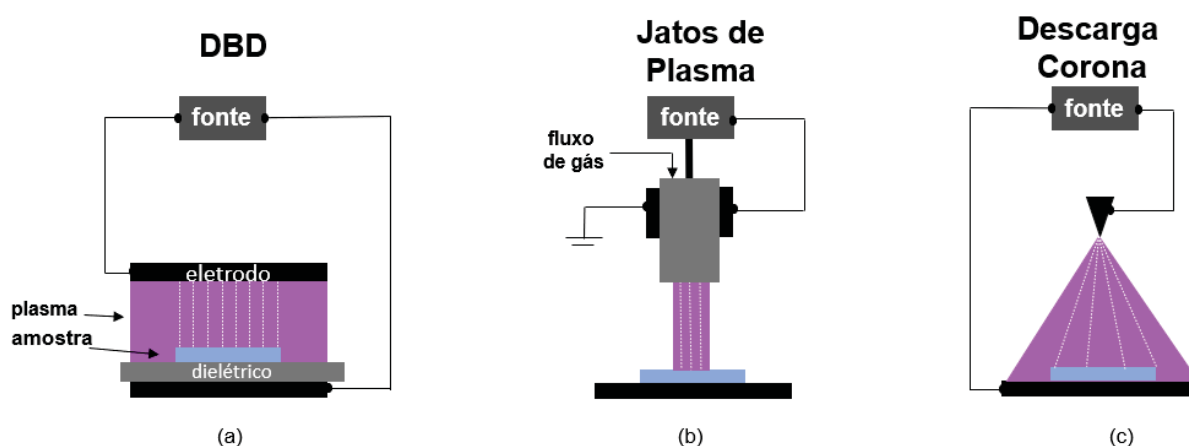


Figura 24: Diferentes tipos de sistemas de plasma à pressão atmosférica: descarga de barreira dielétrica (a), jatos de plasma (b) e descarga corona (c). As estruturas cinzas escuro são os eletrodos, cinza claro é o material dielétrico, lilás é a região de plasma e azul claro é a amostra.

As fontes DBD possuem uma configuração de eletrodos simples, as descargas dielétricas são geradas entre dois eletrodos, nas quais pelo menos um dos eletrodos é recoberto por um material dielétrico, com espessura que varia de um μm a alguns mm. O dielétrico limita a corrente de descarga e, portanto, limita a temperatura na descarga. O espaçamento entre os eletrodos DBD varia de μm a cm. O valor depende da mistura gasosa utilizada e da tensão aplicada. As descargas DBD podem ter diferentes configurações de eletrodos e podem ser usadas para modificação da superfície de grandes áreas. As descargas DBD normalmente operam em uma faixa de frequência de alguns hertz (AC) a megahertz (RF) e com uma tensão de alguns milhares de volts. Além disso, as descargas DBD podem ser configuradas com diferentes formatos de eletrodos e diferentes materiais de barreira dielétrica. Em um DBD, a carga superficial acumulada nas barreiras dielétricas deve ser neutralizada, por energia AC ou energia DC pulsada bipolar em regimes de gás

estático ou em fluxo, por exemplo. Como há um acúmulo de carga nas barreiras dielétricas, um regime uniforme de plasma luminescente também pode ser obtido em baixas tensões de operação. O sistema DBD, que fornece condições de plasma de brilho uniforme não térmico, é uma das abordagens mais populares para dispositivos eletrônicos flexíveis e impressos devido ao método de geração de plasma e escalabilidade [80].

O jato de plasma à pressão atmosférica (APPJ) é um regime que normalmente opera com potência de radiofrequência (RF) ou potência de micro-ondas, onde o gás ionizado flui através de um bocal e é direcionado para um substrato localizado a alguns milímetros ou centímetros de distância na direção do fluxo. Os sistemas APPJ têm sido usados em muitas aplicações, incluindo tratamento de superfície de uma variedade de materiais e aplicações biomédicas [80]. As APPJs são geralmente caracterizadas por temperaturas de elétrons e gases relativamente baixas porque as moléculas de gás são dissociadas em micro descargas [80].

Uma descarga corona é definida como um brilho luminoso localizado no espaço em torno de um ponto afiado em um campo elétrico altamente não uniforme. O sistema corona é constituído por descargas elétricas formadas pela ionização de um gás ao redor de um condutor. Isso ocorre quando o gradiente de potencial na ponta afiada excede um determinado valor, mas não é suficiente para causar uma falha elétrica ou arco. Geralmente, uma pequena descarga localizada pode ser observada no gás ao redor da ponta (1 a 10 mm). Nenhuma placa dielétrica é usada entre os eletrodos. Se um gás não eletronegativo, como He ou Ar, for usado em vez de ar, a descarga pode operar em uma tensão relativamente baixa. A matriz de pinos usada nesse regime pode ser alimentada por uma fonte de alimentação CC, CA ou pulsada. As descargas de corona de ar são comumente usadas para produção de ozônio ou para ativar superfícies de polímeros antes da impressão, adesão ou revestimento [76], [80].

2.6.2.6 Interação Plasma-Superfície

O plasma é uma mistura de partículas carregadas energeticamente que pode quebrar as ligações superficiais do substrato, resultando em ligações instáveis que se recombinam com as moléculas na fase gasosa [73]. As interações entre plasma-superfície estão esquematizadas na Figura 25.

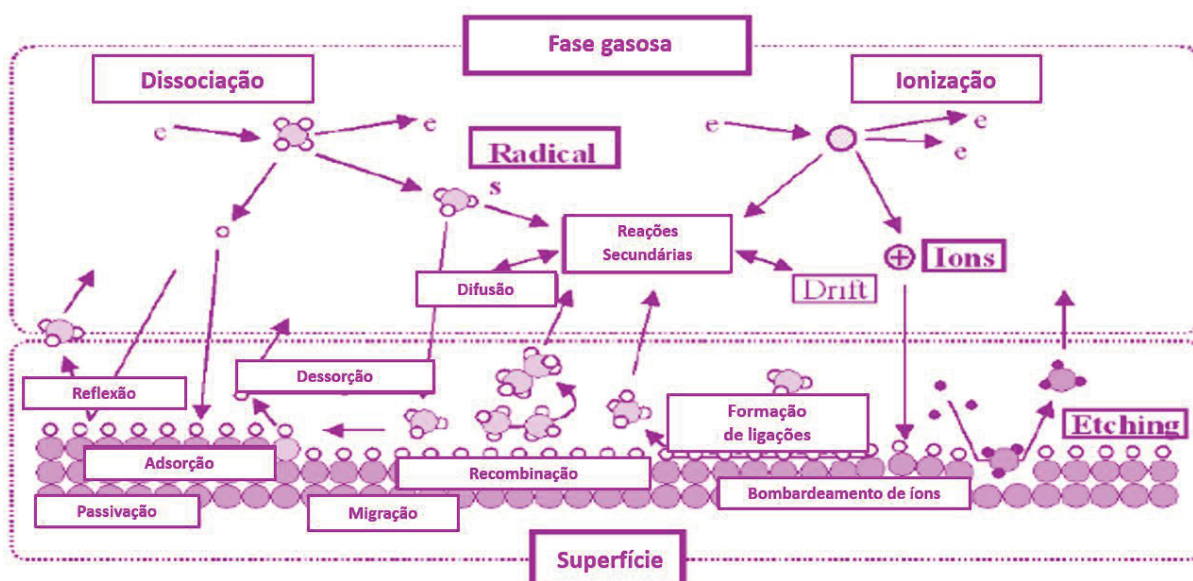


Figura 25: Interações plasma-superfície. (Adaptado de [81])

As duas regiões principais estão representadas na Figura 25: a fase gasosa e a superfície são destacadas. Mesmo nesse esquema simplificado, a complexidade dos mecanismos de reação no plasma é evidente. Além da ionização e da dissociação, como visto anteriormente, as reações secundárias predominam na fase gasosa. Na região da superfície, diversas reações competem entre si, embora uma delas seja dominante em certo equilíbrio dependendo do tipo de processo escolhido. Pequenas variações nos parâmetros de geração do processo de plasma podem, portanto, alterar uma deposição para um processo de *etching* (limpeza e ativação), ou fornecer diferentes modificações à superfície [73], [82].

Uma das principais vantagens dos tratamentos de plasma é sua capacidade de promover alterações na superfície do material sem afetar suas propriedades ópticas ou mecânicas. Além disso, esses tratamentos apresentam vantagens ambientais em comparação com métodos químicos convencionais, pois dispensam o uso de solventes e requerem apenas quantidades mínimas de produtos químicos, reduzindo o impacto ambiental [8], [9]. Gases como hélio, argônio, nitrogênio, ar natural ou misturas orgânicas são utilizados nesses processos, proporcionando uma ampla gama de opções para a modificação da superfície de um material, seja aumento de molhabilidade ou modificação de níveis de energia [83].

3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é utilizada para analisar a superfície de materiais e pode fornecer informações adicionais na análise da morfologia de filmes finos. Basicamente, o microscópio MEV contém uma fonte, que gera um feixe de elétrons que é continuamente disparado sobre a amostra durante a medição, varrendo sua superfície. Por meio de um detector presente no equipamento, é possível analisar a energia dos elétrons durante sua interação com a superfície, que são interpretadas pelo equipamento e geram imagens para análise morfológica (Figura 26). A obtenção das imagens é feita variando o contraste em função do número de elétrons ejetados da superfície do material [84].

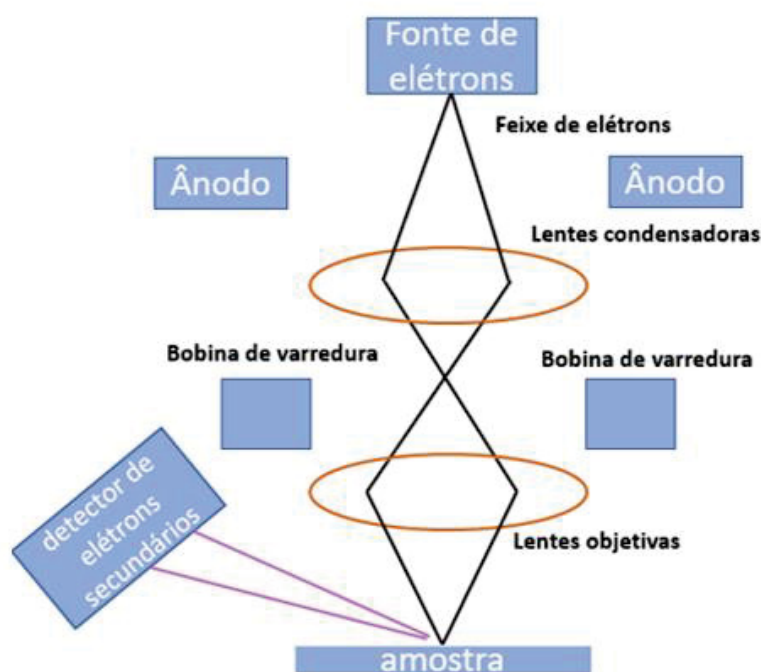


Figura 26: Esquema do MEV.

As imagens foram obtidas por um MEV FEI Quanta 450 FEG e um MEV Tescan Vega3 LMU, no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR e durante o período de estágio de doutoramento foram feitas em um MEV Hitachi SU5000 e o EDS foi realizado utilizando o detector Oxford Instruments X-max 80 in-situ no NIBEC da Ulster University.

3.2 Espectroscopia UV-VIS

A técnica de espectroscopia de absorção, na região do ultravioleta-visível (UV-VIS), analisa a interação da radiação eletromagnética com o material, a fim de obter informações óticas a respeito da estrutura eletrônica do material. Os espectros que serão apresentados no capítulo 5 foram obtidos por um espectrofotômetro UV-1800 Shimadzu, no LANAQM (Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira), Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, da UFPR.

Durante o período de estágio de doutoramento o UV-Vis foi realizado utilizando o espectrofotômetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 1050+ com faixa espectral de 190 a 3500 nm utilizando lâmpadas de deutério. O monocromador foi configurado com passo de 1 nm. O equipamento possui uma esfera integradora de 150 mm para medições de transmitância e reflectância. A transmitância (T) foi obtida colocando a amostra na porta de transmitância da esfera integradora. Com a amostra na porta de reflectância com uma superfície branca reflexiva atrás da amostra, obtivemos um sinal convolutivo que era uma combinação de transmitância e reflectância ($T+R$). O espectro de absorbância dos filmes é calculado pela equação:

$$\text{Absorbância} = 1 - (T + R) \quad (13)$$

O coeficiente de absorção (α) das amostras foi calculado pela seguinte equação:

$$\alpha = -\frac{1}{t} \left[\ln \frac{T}{1 - (T + R) + T} \right] \quad (14)$$

onde t é a espessura da amostra, T é a transmitância medida, R é a reflectância medida pelo UV-VIS.

O sinal combinado de transmitância e espalhamento ($T + S$) pode ser obtido colocando a cubeta no centro da esfera integradora e colocando-se uma superfície branca refletora na porta de reflectância. O coeficiente de absorção pode ser calculado por:

$$\alpha = -\frac{1}{t} \left[\ln \frac{T}{1 - (T + S) + T} \right] \quad (15)$$

Onde t é a largura da cubeta, T é a transmitância e S é o espalhamento medido pelo UV-VIS.

Além disso, o gráfico de Tauc para transições diretas foi calculado pela seguinte equação:

$$(\alpha h\nu)^2 = h\nu - E_g \quad (16)$$

onde α é o coeficiente de absorção da amostra, h é a constante de Planck, ν é a frequência da onda, E_g é a energia de *bandgap* do material.

3.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman fornece informações químicas e estruturais que ajudam na caracterização de diversos materiais. O espectro é obtido ao se utilizar um feixe de luz monocromático altamente coerente e colimado, com uma frequência de pulso bem definida. Quando a luz atinge o material, ela é espalhada em diferentes componentes. O espalhamento Rayleigh, que mantém a mesma frequência da luz incidente, não oferece detalhes sobre o material. Porém, no caso do espalhamento inelástico, conhecido como espalhamento Raman, é possível obter informações sobre as propriedades intrínsecas do material, como aspectos químicos e estruturais, por meio dos modos vibracionais das ligações nos filmes estudados, por exemplo. O feixe de luz na espectroscopia Raman pode estar nas regiões do infravermelho próximo e visível. Para obter dados rotacionais, a faixa de análise adequada é a de micro-ondas, enquanto, para energias mais altas (visível ou superior), as informações estão ligadas às transições eletrônicas.

A natureza química dos materiais foi avaliada utilizando um Microscópio Confocal Raman Witec Alpha 300R localizado no CME-UFPR e um microscópio Raman confocal inVia™ Qontor™ no período de estágio de doutoramento na Universidade de Ulster.

3.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - FTIR

A técnica de FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*- Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier) é baseado na interação de um campo

eletromagnético oscilante com uma molécula. Em um composto específico, um grupo estrutural particular revela bandas de absorção de IR dentro de regiões espectrais características. Desta forma, o FTIR pode ser usado para atribuição de grupos funcionais e identificação de compostos puros.

Os espectros foram obtidos em um equipamento Bruker Vertex 70 do Departamento de Química da UFPR, operando em modo de ATR - Refletância Total Atenuada. Nesse método, a luz infravermelha passa por um cristal de um determinado material (no caso, germânio) e interage com a amostra, que é pressionada sobre o cristal (Figura 27). A configuração da medida foi feita com uma faixa espectral de 400-4000 cm^{-1} com resolução de 4cm^{-1} e 64 scans.

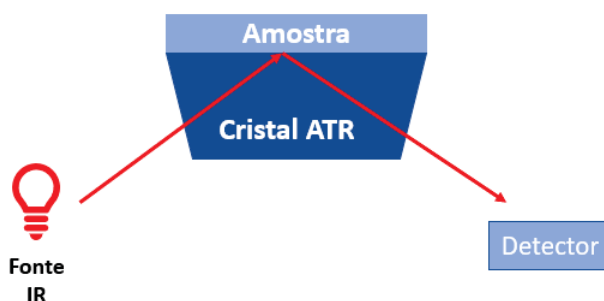


Figura 27: Esquema de FTIR.

3.5 Microscópio de sonda Kelvin em varredura acoplado ao Sistema de foto-emissão de ar

O método de medida sonda Kelvin é uma técnica utilizada para medir o potencial de superfície de um material, permitindo a análise da diferença de potencial elétrico entre a superfície do material e um referencial padrão.

O método Kelvin é uma técnica indireta que mede a diferença de função trabalho entre uma superfície e uma ponta vibrante, sem extrair diretamente os elétrons. A ponta vibrante e a superfície formam um capacitor, e a diferença de função trabalho é obtida aplicando uma voltagem externa, chamada potencial de compensação (V_b). No método tradicional, um eletrodo circular plano é suspenso acima do espécime, formando um capacitor simples. A Figura 28 mostra os níveis de energia de dois materiais condutores com diferentes funções trabalho, sendo ϕ_1 a função trabalho da ponta (no caso, ponta de ouro para todas as medidas realizadas

neste trabalho) ϕ_2 a função trabalho da amostra e os níveis de Fermi da ponta (ϵ_1) e da amostra (ϵ_2).

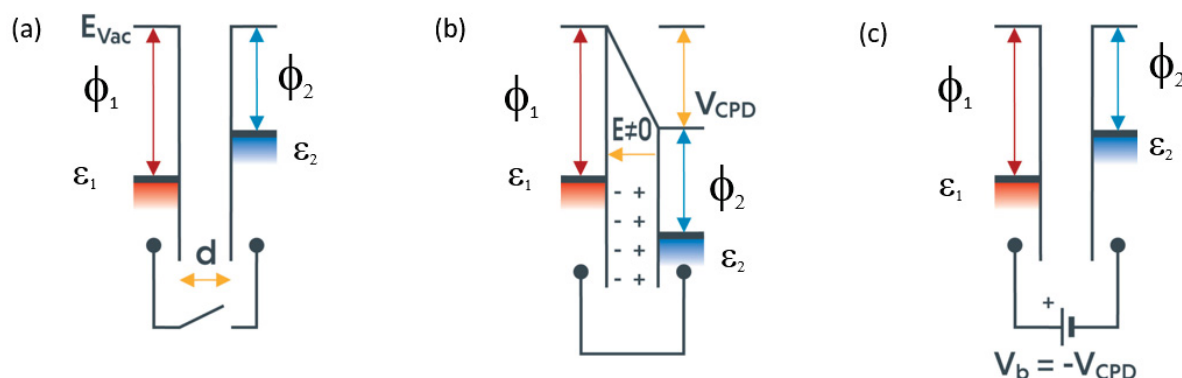


Figura 28: Processo de método de medida Kelvin (a) antes da aproximação da ponta e amostra (b) durante a aproximação e (c) após a aproximação.

O processo de medida representado na Figura 28 segue em:

a) O diagrama de níveis de energia eletrônico para duas amostras condutoras, mas isoladas. Aqui, ϕ_1 e ϕ_2 representam as funções trabalho dos materiais, sendo $\phi_1 > \phi_2$.

b) Se um contato elétrico externo for feito entre os dois eletrodos, seus potenciais se igualam, e o fluxo resultante de carga (na direção indicada) gera um gradiente de potencial, chamado potencial de contato (V_{CPD} ou CPD), entre as placas. As duas superfícies tornam-se igualmente e opostamente carregadas.

c) A inclusão de um potencial de compensação variável V_b no circuito externo permite polarizar um eletrodo em relação ao outro. No ponto único onde $V_b = -V_{CPD}$, o campo elétrico (médio) entre as placas desaparece, resultando em um sinal de saída nulo.

Para determinar a função trabalho de uma amostra é utilizada uma amostra de referência padrão (ouro ou HOPG – grafite altamente ordenado) com função trabalho conhecida e é medido o V_{CPD} dessa referência e, após isso, é feita a medida com a amostra. O valor da função trabalho da amostra é calculado pela equação (17):

$$\phi_{\text{amostra}} = \phi_{\text{ref}} - e (\text{CPD}_{\text{ref}} - \text{CPD}_{\text{amostra}}) \quad (17)$$

Onde ϕ_{amostra} é a função trabalho da amostra, ϕ_{ref} é a função trabalho da amostra de referência (valor conhecido), CPD_{ref} é o potencial de contato da amostra de referência (valor medido) e $\text{CPD}_{\text{amostra}}$ é o potencial de contato da amostra (valor medido).

É possível utilizar o método de medida de Kelvin probe acoplado a um sistema de espectroscopia de foto-emissão de pressão ambiente (APS) em que é possível medir a função trabalho absoluta de um material por foto-emissão em condições ambientais, sem necessidade de vácuo. A faixa de excitação do APS é de 3,4 eV a 7,0 eV, o que significa que o APS é capaz de medir a função de trabalho absoluta de metais e o potencial de ionização de semicondutores juntamente com a medição do nível de Fermi na superfície com a sonda Kelvin. Com a adição de fotovoltagem de superfície (SPV) e espectroscopia de fotovoltagem de superfície (SPS), as bandas completas de semicondutores podem ser medidas no sistema. Esse tipo de medida de sonda Kelvin com o sistema APS foi realizada com um sistema APS04 da KP Technology no período de estágio de doutoramento na Universidade de Ulster. A medida de sonda kelvin, na Universidade de Bordeaux, foi realizada utilizando-se um sistema que contava com uma ponteira de ouro, um osciloscópio, uma fonte de tensão, um multímetro e uma gaiola de Faraday.

3.7 Energia Livre de Superfície (SFE) e molhabilidade

A análise do ângulo de contato da água é um teste simples, medindo o ângulo de contato (CA) estático de pequenas gotas de água destilada ou outros solventes na superfície e a partir dos dados de CA, a energia livre de superfície (SFE) pode ser determinada. A molhabilidade da amostra é determinada considerando que se o CA

for menor que 90° , a superfície sólida é considerada hidrofílica e se for maior que 90° , a superfície sólida é considerada hidrofóbica (Figura 29).

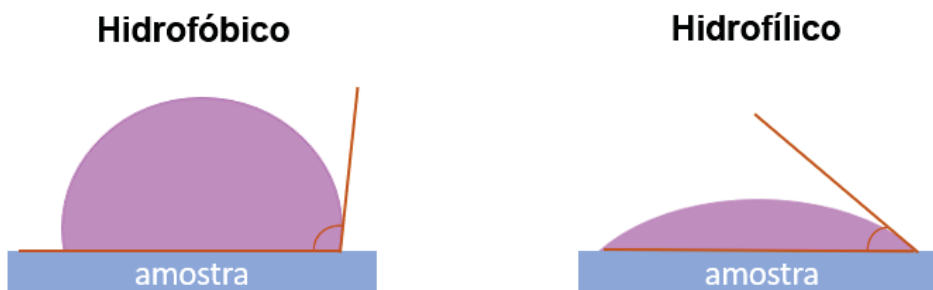


Figura 29: Esquema da medida de molhabilidade de superfície

Considerando a contribuição das tensões interfaciais entre o substrato (s), o líquido (L) utilizado para fazer a gota e vapor (v) do ambiente onde está sendo realizado a medida podemos utilizar a conhecida equação de Young (equação 18) que descreve o equilíbrio no contato trifásico entre sólido, fluido e fluido (Figura 30).

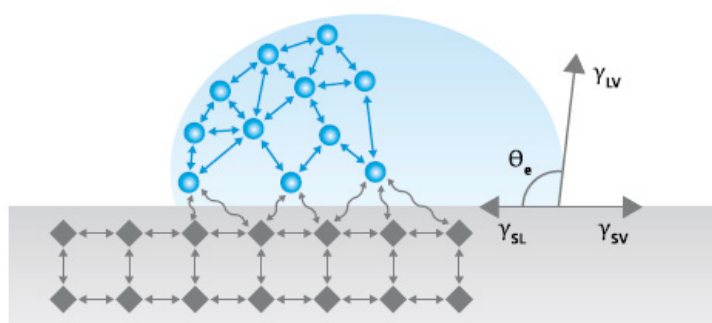


Figura 30: Esquema do equilíbrio trifásico sólido-fluido-fluido.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_e, \quad (18)$$

onde γ_{SV} é a energia livre de superfície do substrato, γ_{SL} é a tensão interfacial entre o sólido e a gota, γ_{LV} é a tensão interfacial entre a gota e o ar e θ_e é o ângulo de contato de equilíbrio de molhamento.

A equação de Young presume que a superfície é quimicamente uniforme e lisa. Se a superfície não atender a essas condições, podem ser realizados ajustes para rugosidade nos ângulos de contato. Além disso, na equação (23) a energia livre de superfície do substrato é descrita usando o ângulo de contato θ_e , a tensão interfacial

do líquido γ_{LV} e a tensão interfacial entre substrato e líquido γ_{SL} . Os dois primeiros parâmetros são facilmente medidos, mas γ_{SL} é desconhecido e não pode ser medido diretamente. Para resolver a equação, são necessárias mais suposições sobre a relação entre γ_{SV} , γ_{SL} e γ_{LV} . Diversas teorias foram desenvolvidas para determinar a energia livre de superfície, sendo que esta é equivalente à tensão interfacial entre o substrato e o ar [85], [86].

Neste trabalho, foi escolhido a teoria do modelo padrão de Owens, Wendt, Rabel e Kaelble (OWRK). Nesse modelo, se tem a ideia de dividir a energia livre de superfície (SFE) em componentes individuais parte da suposição de que γ_{SL} é influenciado por várias interações interfaciais, que dependem das propriedades tanto do substrato medido quanto do líquido de medição. É assumido que a energia livre de superfície do substrato (assim como a tensão superficial de um líquido) é a soma de componentes independentes, polares e dispersivas, cada uma relacionada a interações específicas, que, segundo o modelo de OWRK, pode ser descrita por [85], [86]:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\sqrt{\gamma_{SV}^d \cdot \gamma_{LV}^d} - 2\sqrt{\gamma_{SV}^p \cdot \gamma_{LV}^p} \quad (19)$$

onde d representa a parte dispersiva e p a parte polar das tensões superficiais γ .

Combinada com a equação (18) a equação (19) pode ser reescrita como:

$$\sqrt{\gamma_{SV}^d \cdot \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p \cdot \gamma_{LV}^p} = \frac{1}{2}\gamma_{LV} (1 + \cos \theta_e) \quad (20)$$

Como há duas incógnitas, γ_{SV}^d e γ_{SV}^p , na equação (25), são necessários no mínimo dois líquidos com componentes dispersivos e polares conhecidos para resolvê-la. Deve-se escolher um líquido com um componente polar dominante como um dos líquidos de medição, e um líquido dispersivo como o outro.

Para encontrar as componentes dispersiva e polar da energia livre de superfície do substrato, é possível reescrever a equação (21) de forma a obter uma equação linear:

$$\frac{\gamma_{LV} (1 + \cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_{LV}^d}} = \sqrt{\gamma_{SV}^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_{LV}^p}{\gamma_{LV}^d}} + \sqrt{\gamma_{SV}^d} \quad (21)$$

Por regressão linear, a partir de dados conhecidos, sendo o ângulo de contato medido e as partes dispersivas e polares da tensão interfacial dos líquidos de teste, obtém-se as componentes dispersa (coeficiente linear da reta) e polar (coeficiente angular da reta) da energia livre de superfície do substrato. Os valores do coeficiente de determinação da reta (R^2) indica se o modelo é adequado.

A energia superficial de substratos e molhabilidade foram avaliadas usando um goniômetro Krüss DSA25, no LANAQM (Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira), Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, da UFPR, usando água, etilenoglicol e glicerol pelo modelo matemático de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK). Durante o período de estágio na Universidade de Bordeaux, foi utilizado um Tensiômetro Attension Theta Flex da Biolin Scientific.

4 TRATAMENTO DE PLASMA DE PRESSÃO ATMOSFÉRICA EM SUBSTRATOS FLEXÍVEIS

4.1 Introdução

O polietileno tereftalato (PET) é um material comum em aplicações industriais e domésticas, conhecido por suas excelentes propriedades, como transparência, estabilidade térmica e resistência. No entanto, sua baixa energia superficial prejudica a adesão a outros materiais, limitando seu uso na aplicação em dispositivos eletrônicos.

Portanto, para certas aplicações específicas, como em dispositivos eletrônicos, embalagens e aplicações biomédicas, é necessário modificar a superfície do PET para melhorar sua molhabilidade e outras propriedades, como adesão e biocompatibilidade. Diversas técnicas têm sido empregadas para melhorar essa adesão, como abrasão seguida de limpeza da superfície e irradiação a laser ou tratamentos com solventes voláteis [87]. Compostos orgânicos voláteis como tolueno, xileno, benzeno e acetona são comumente usados como solventes e para limpeza de substratos. Apesar de serem quimicamente inativos à pressão atmosférica e à temperatura ambiente, representam riscos consideráveis para a nossa saúde e para o meio ambiente [88].

Nesse contexto, os tratamentos de plasma a pressão atmosférica surgem como uma solução viável. Essa abordagem oferece a possibilidade de modificar a superfície do PET por meio de diversos processos como recombinação, corrosão ou passivação, por exemplo [89], [90].

Será investigado o impacto do *etching* por plasma, isto é, o processo de limpeza e ativação da superfície, através de análise das modificações em propriedades químicas e morfológicas de filmes transparentes de PET, utilizando ar natural. O ar natural é composto por uma mistura de gases, incluindo O₂ e, através do processo de jato de plasma à pressão atmosférica (APPJ), são geradas espécies reativas de oxigênio que atacam compostos orgânicos, limpando e ativando a superfície. Uma das vantagens do uso de ar natural na APPJ é que reduz a necessidade de uso de gases nobres caros, tornando o processo mais acessível e adaptável à larga escala de produção [91].

4.2 Procedimentos Experimentais

O tratamento com plasma foi realizado usando um *Piezobrush PZ2-I* da *Relyon* em uma configuração de descarga de barreira dielétrica (DBD) (Figura 31). O material piezoelétrico consiste no primeiro eletrodo, que é protegido por vidro, e uma placa metálica colocada sob as amostras poliméricas atua como segundo eletrodo. O gás de trabalho escolhido foi o ar comprimido, em um fluxo de 15L/min. O ar comprimido utilizado neste trabalho conta com um sistema com filtro de umidade, poeira e óleo.

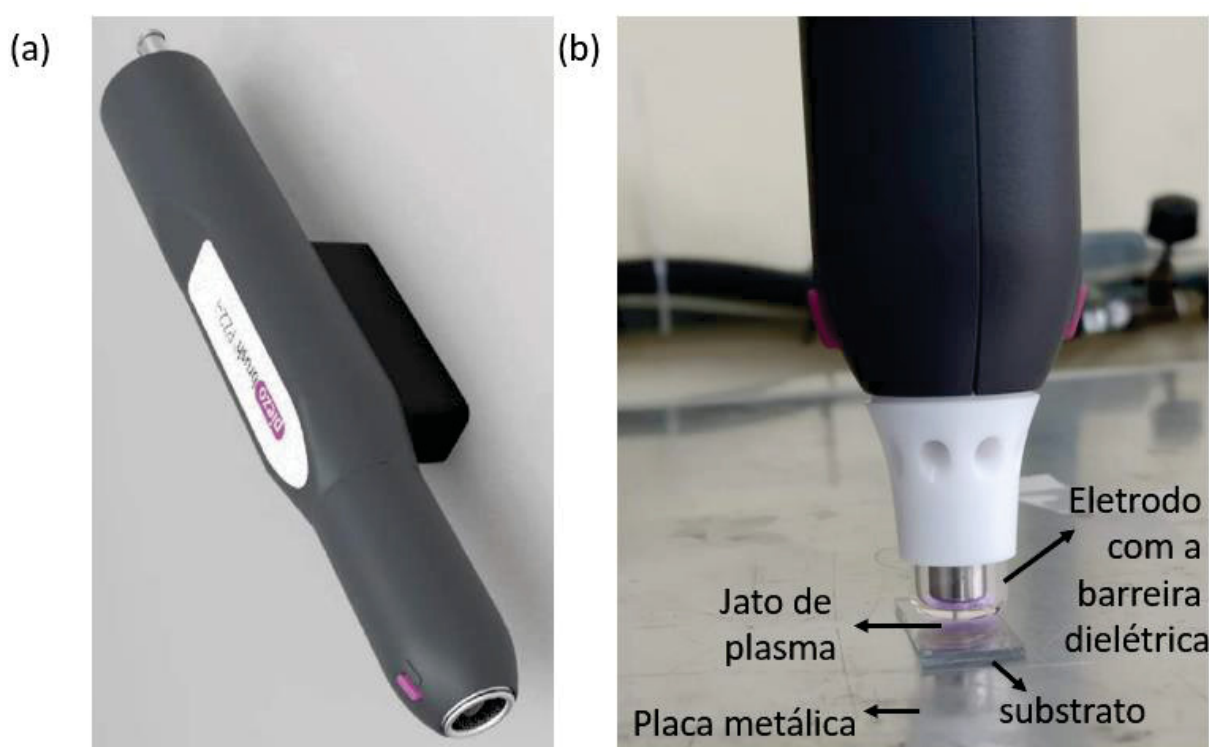


Figura 31: Imagem do (a) sistema de plasma utilizado *Piezobrush PZ2-I* da *Relyon* e (b) imagem representando a configuração de tratamento utilizada.

Foram tratados substratos flexíveis de PET com espessura de 0,0508 mm e a distância entre a amostra e o substrato foi fixada em 1 mm. Os tempos de tratamento foram de 5, 15, 30, 60 e 180 segundos. As folhas de PET foram fixadas em um vidro de microscópio para criar uma segunda barreira dielétrica e evitar arcos elétricos.

As análises morfológicas foram realizadas utilizando um MEV Tescan VEGA 3 LMU, a natureza química dos materiais foi avaliada por ATR-FTIR utilizando o equipamento Bruker Vertex 70 e a energia superficial de substratos e molhabilidade foram avaliadas usando um goniômetro Krüss DSA25.

4.3 Análise das Modificações por Plasma no substrato de PET

Foram obtidas imagens de MEV do substrato de PET não tratado e com 5 segundos de tratamento por plasma frio, para uma primeira análise (Figura 32). É possível perceber, através das imagens, que após o tratamento por plasma a superfície apresenta uma característica mais homogênea e lisa, com menos rugosidades na superfície. O mesmo foi percebido para os outros tempos de tratamento.

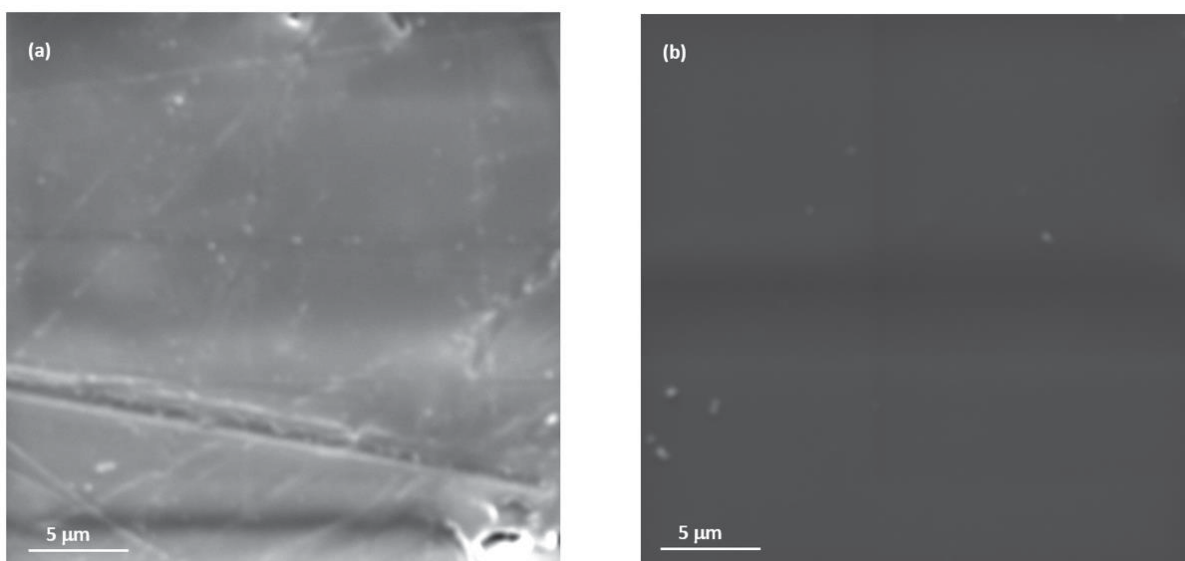


Figura 32: Imagens de MEV do substrato de PET a) não tratado e com b) 5 segundos de tratamento por plasma frio

A Figura 33 mostra o gráfico com o ângulo de contato com a água (CA) das amostras tratadas e não tratadas, medidos no mesmo dia do tratamento e sete dias depois. É esperado que a interação do plasma com superfícies utilizando gases contendo oxigênio formem grupos funcionais polares na superfície do material. Isso induz uma boa compatibilidade com líquidos à base de água e diminui o ângulo de contato. No entanto, conforme encontrado na literatura, esses grupos funcionais não são estáveis por longos períodos de tempo. Esse fenômeno é conhecido como recuperação hidrofóbica, que é a diminuição da energia livre de superfície do material quando armazenado no ar, medida pelo aumento do CA com a água [92].

Observa-se que o CA diminui significativamente (em torno de 60%) em relação à amostra não tratada no dia de tratamento, permanecendo menor mesmo após uma semana. Esse fato demonstra que o substrato tratado apresentou pequena

recuperação hidrofóbica. A diminuição do ângulo de contato com a água demonstra, nesse caso, uma melhora nas propriedades de adesão da superfície do PET.

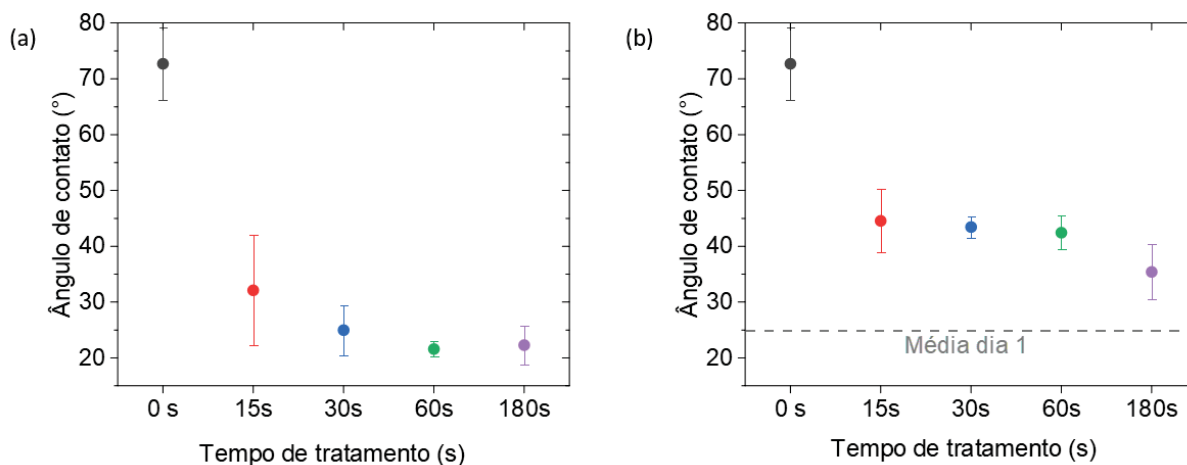


Figura 33: Ângulo de contato entre PET e água em função do tempo de tratamento da amostra com plasma frio. (a) Logo após o tratamento. (b) Após 7 dias do tratamento.

Para medir a área de tratamento, foi montado um método de avaliação do tamanho de área tratada em que as amostras foram posicionadas sobre um béquer com água destilada aquecida a 80°C por 60 segundos. Em seguida, uma foto foi tirada de cima. Finalmente, as dimensões da região não embaçada foram estimadas usando o software Matlab®, com base no número de pixels, tomando como referência o número de pixels correspondente a 1 cm de uma régua colocada ao lado, paralelamente à amostra (Figura 34). Duas medições (vertical e horizontal) foram feitas, a média foi calculada para obter um diâmetro aproximado, e a área foi calculada usando a equação para círculos.

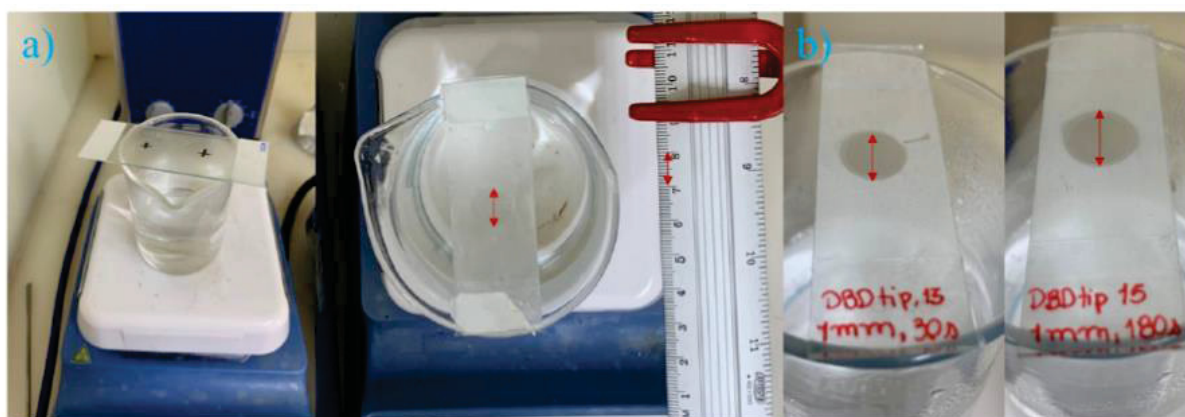


Figura 34: (a) configuração do método de avaliação do tamanho da área tratada e (b) comparação entre duas amostras tratadas.

As áreas de tratamento para cada um dos tempos de tratamento estão apresentadas na Tabela 1. É observado um aumento significativo da área de tratamento com o aumento do tempo de tratamento.

Tabela 1: Área tratada das amostras de PET depois de 15, 60, 180 e 300 segundos

Tempo (s)	15s	60s	180s	300s
Área tratada (cm ²)	0,76	0,88	1,33	1,17

A análise da natureza química das amostras tratadas foi avaliada por FTIR. Os espectros de amostras tratadas e não tratadas são apresentados na Figura 35. As bandas características de PET não foram alteradas após o tratamento com plasma. No entanto, duas regiões, atribuídas a CH (2915 cm⁻¹) e CH₂ (2850 cm⁻¹), apresentaram modificações. A intensidade dessas absorções diminuiu após o tratamento com plasma, o que sugere uma possível diminuição do teor de carbono na superfície. Além disso, na região entre 1600 e 1700 cm⁻¹, observa-se uma modificação da absorção após o tratamento. Isso pode estar relacionado a um aumento da ligação u(C=O) normalmente observada em 1668 cm⁻¹ [93]–[95].

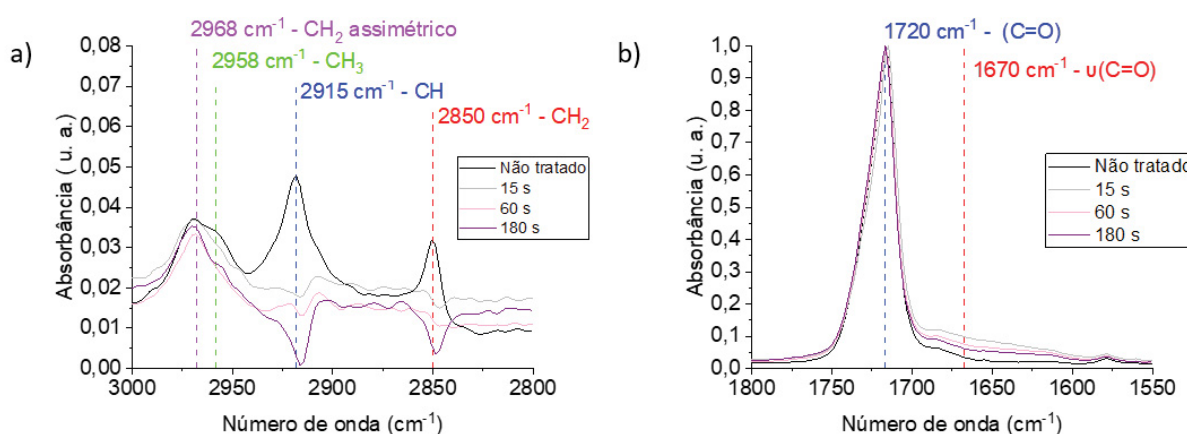


Figura 35: Espectros FTIR de PET puro e tratados por 15, 60 e 180 segundos

Embora não tenha sido observada uma alteração significativa na afinidade química com diferentes tempos de tratamento, as medições de área mostraram que espécies reativas se difundem ao longo do tempo na superfície, resultando em mudanças no tamanho da área tratada, conforme demonstrado na Tabela 1. Esse

resultado é importante para aplicações dinâmicas, em que é essencial definir corretamente os parâmetros do tratamento de plasma na superfície, especialmente quando é necessário tratar áreas maiores em um substrato [96].

A partir dos dados de CA, aparente após 5 segundos de deposição da gotícula de água, etilenoglicol e glicerol e utilizando o método de OWRK [85], [86], a energia livre de superfície (SFE) foi determinada. O ângulo de contato foi medido para os três solventes, água, glicerol e etileno glicol, utilizando o goniômetro Krüss DSA25. Foi feito o cálculo apenas para o substrato de PET não tratado e com 5 segundos de tratamento. O valor inicial do ângulo de contato para cada solvente, os termos polares (γ_{LV}^p) e dispersivos (γ_{LV}^d) e total dos solventes usados estão na Tabela 2.

Tabela 2: Dados de ângulo de contato e tensão superficial dos solventes testados

Solvente	CA (°)	CA (°)	γ_{LV} (mN/m)	γ_{LV}^d (mN/m)	γ_{LV}^p (mN/m)
	PET não tratado	PET tratado			
Água	70,4 ± 2,5	31,6 ± 3,7	72,10	19,90	52,20
Glicerol	57,8 ± 3,0	40,3 ± 5,3	62,70	21,20	41,50
Etileno Glicol	47,0 ± 3,5	15,9 ± 2,6	47,70	30,10	0,00

Os valores da energia de superfície total (γ_{SV}), os termos polares (γ_{SV}^p) e dispersivos (γ_{SV}^d) dos substratos de PET estudados foram calculados pelo software do instrumento de medida e estão listados na Tabela 3. Na Tabela 3 também se encontram os dados de R^2 obtidos, indicando que o modelo de OWRK é apropriado.

Tabela 3: Dados calculados da energia de superfície do substrato a partir do método de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble

Substrato	γ_{SV} (mN/m)	γ_{SV}^d (mN/m)	γ_{SV}^p (mN/m)	R^2
PET não tratado	58,3 ± 1,0	53,5 ± 0,8	4,8 ± 0,2	0,99
PET tratado	85,7 ± 8,8	72,7 ± 4,1	13,0 ± 4,7	0,98

Através dos dados obtidos, percebe-se que, com o tratamento por plasma frio, há um aumento da energia livre de superfície, sendo esta uma combinação de contribuições de parte dispersivas e da parte polar da tensão superficial dos líquidos e da energia superficial do sólido. Esse aumento da energia livre de superfície demonstra uma maior molhabilidade da superfície [97].

4.4 Conclusões

Como forma de buscar otimizar os parâmetros de tratamento de superfície para aplicações futuras em dispositivos eletrônicos, foram realizadas as caracterizações das modificações por plasma frio dos substratos de PET. Encontrou-se um aumento na molhabilidade em torno de 60%. Além disso, a área de tratamento aumentou significativamente para tempos mais longos de tratamento. O FTIR mostra uma diminuição significativa das bandas características das ligações C – H.

Os resultados mostraram que com tempos de tratamento bem reduzidos já é possível observar modificações. Esse resultado é significativo, pois indica que um tempo de tratamento curto é suficiente para obter uma limpeza e ativação adequadas do substrato. Também foi notado que, para vários tempos de tratamento, mesmo após uma semana, houve apenas uma leve variação nos valores do ângulo de contato com a água em relação a amostra recém tratada. Isso indica uma melhoria na molhabilidade da superfície e uma pequena recuperação hidrofóbica.

Essas descobertas também revelaram a possibilidade de tratar PET com o sistema Piezobrush, bem como o potencial para tratar PET com ar atmosférico (ar comprimido) para obter materiais com maior energia de superfície.

5 DISPOSITIVOS SENSORES DE GÁS BASEADOS EM COMPÓSITOS DE ZNO

5.1 Introdução

Como camada ativa dos sensores de gás a serem produzidos, foi escolhido o ZnO. A eficácia de detecção de gases dos sensores de gás baseados em ZnO é predominantemente dependente de sua temperatura de operação, que governa a cinética de reação, condutividade e mobilidade de elétrons. Tradicionalmente, os sensores de gás de ZnO operam em altas temperaturas (300–500°C). Essa temperatura elevada é necessária para fornecer energia térmica suficiente para que as reações redox superficiais superem a barreira de energia de ativação e aprimorem a cinética de reação para medições precisas de detecção [98], [99]. No entanto, o uso de altas temperaturas impõe limitações à aplicação generalizada devido ao desperdício de energia, o que contradiz os objetivos sociais de conservação de energia e redução de emissões. Além disso, o risco de explosões de gases é aumentado, já que gases inflamáveis e explosivos possuem baixos pontos de ignição em condições atmosféricas normais. Além disso, a operação em alta temperatura induz a instabilidade do sensor, potencialmente resultando em resultados de teste imprecisos ou errôneos. Portanto, reduzir a temperatura de operação é uma prioridade para ampliar sua aplicabilidade [52]. A utilização de dopagem aditiva por polímeros semicondutores, nanoestruturas de carbono, entre outros, são uma forma de melhorar a eficiência do filme fino de ZnO [98], [100].

A utilização de polímeros semicondutores, como polipirrol (PPy), Poly(3-hexiltiofeno) (P3HT), polianilina (PANI), e poli(3,4-etilenodioxitofeno) (PEDOT) como base no sensoriamento, apresenta a possibilidade de operação em temperatura ambiente de sensores de gás de ZnO [98], [100].

Este trabalho apresenta uma abordagem para reduzir a temperatura de operação dos sensores de ZnO por meio da dopagem com polímeros condutores, sendo o PEDOT:PSS o polímero escolhido, visando manter a estabilidade e sensibilidade na detecção. Para isso, desenvolvemos dispositivos de detecção de gás de metanol utilizando a tecnologia de deposição *slot-die coating* para a produção de uma camada ativa híbrida de PEDOT:PSS@ZnO. Foram realizados estudos morfológicos e químicos dessa camada nanoestruturada, além da análise da resposta

e sensibilidade dos dispositivos fabricados em substratos de vidro e PET tratados por APPJ [101].

5.2 Procedimentos experimentais

5.2.1 Materiais e preparação da camada ativa dos sensores

O ZnO utilizado é comercial da *Infinity PV*[®] com 5,6 mg/ml em acetona. O PEDOT:PSS utilizado é o comercializado pela empresa Sigma Aldrich, na qual a fração de massa polimérica total contida na solução aquosa é de 1,3%, sendo 0,5% de PEDOT e 0,8% de PSS. Primeiramente, foi dissolvido em água a solução original de ZnO para que tivesse uma concentração de 1mg/ml. Os compósitos de PEDOT:PSS@ZnO foram desenvolvidos numa proporção de 2:7 e 1:1 em volume. Os compósitos foram agitados à temperatura ambiente por 22 horas, incluindo 20 horas de agitação magnética seguidas de 2 horas de sonicação em banho. Os sensores e os filmes para análise foram feitos todos pelo método de *slot-die coating*, utilizando a receita definida, que será apresentada na próxima sessão.

5.2.2 Confecção dos Eletrodos e Deposição da Camada Ativa

Em geral, é realizado a limpeza do substrato (vidro e PET) com a solução contendo hidróxido de amônio e peróxido de hidrogênio a 100 °C durante 30 minutos, o que não é adequado aos substratos de PET. Além disso, o processo de fotolitografia comum dura um certo período de tempo para cada etapa e é necessária a deposição de uma camada auxiliar de cromo, antes da camada de ouro, pois não tem boa aderência sobre o substrato [42]. Esse processo não é ideal para produção de dispositivos flexíveis e produzidos em larga escala. Sendo assim, o tratamento de plasma frio foi feito antes de ser realizado a fotolitografia para confecção dos eletrodos, em substratos de PET e vidro. O tratamento com plasma foi realizado usando um *Piezobrush PZ2-I* da *Relyon* em uma configuração de descarga de barreira dielétrica (DBD). Esse procedimento em detalhes e a caracterização dos substratos de PET antes e após o tratamento de plasma são discutidos no Capítulo 4.

O tratamento por plasma dura em torno de 30 segundos ao total e cumpre o papel de limpeza e ativação da superfície, sendo descartada a necessidade uma camada auxiliar de cromo e reduzindo o tempo de tratamento, por também não ser

necessário um grande período de recozimento. Além disso, foi feita a produção de uma lâmina de eletrodos inteira, sendo possível produzir vários eletrodos em apenas uma deposição de camada ativa (Figura 36).

Portanto, o processo de produção dos eletrodos seguiu a seguinte ordem:

- a. Limpeza e ativação dos substratos de vidro e PET por plasma (30 segundos)
- b. Deposição do material foto resistivo com posterior espalhamento por spin coating (em 800 RPM durante 120 segundos);
- c. Pré-cozimento do substrato com material foto resistivo por 10 minutos a 80 °C;
- d. Exposição do material à luz UV (10 mW/cm^2) por 10 segundos utilizando máscara de acetato com o molde do interdigitado, os canais da máscara possuem 80 μm de largura;
- e. Banho revelador do material foto resistivo em xileno por 20 segundos;
- f. Limpeza com álcool isopropílico;
- g. Pós-cozimento do substrato de vidro/PET com material foto resistivo revelado por 5 minutos a 120 °C;
- h. Metalização com ouro sobre os substratos de vidro e PET com material fotorresistivo (2 minutos);
- i. Remoção do material fotorresistivo não exposto à luz ultravioleta, juntamente com os metais sobrepostos nessas regiões, com banho de clorofórmio e adicionado a ele 2% em volume de removedor, sob agitação mecânica por 5 segundos;
- j. Deposição da camada ativa por slot die coating.
- i. Colagem de conectores com utilização de cola condutora de prata.

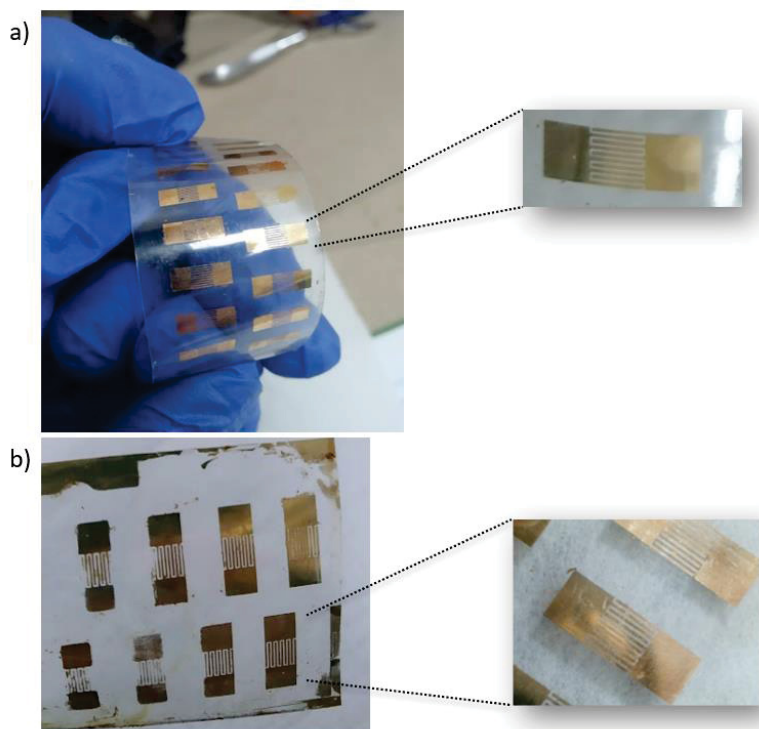


Figura 36: Eletrodo interdigitado com canais de $80\mu\text{m}$ de largura, com $0,6\text{ cm}$ de comprimento e $0,3\text{ cm}$ de largura feito em substrato de (a) PET e em (b) vidro.

5.2.3 Deposição da Camada Ativa

Inicialmente, foram feitas várias tentativas de deposição por *slot die coating* com a adição de mais solvente à solução original da tinta polimérica para alcançar um filme homogêneo, conforme descrito na dissertação de mestrado da autora [102]. Além disso, em outro estudo do grupo de pesquisa, para imprimir a tinta polimérica PEDOT:PSS, foi necessário aquecer a plataforma a $50\text{ }^\circ\text{C}$ e realizar um tratamento com álcool isopropílico na solução para acelerar a secagem. Isso foi feito devido à solubilidade do PEDOT:PSS em água, buscando evitar a redistribuição da solução após a deposição e garantir a homogeneidade do filme [103].

No entanto, com o uso do tratamento de plasma nos substratos e nos eletrodos antes da deposição, tornou-se desnecessário realizar tratamentos adicionais para obter filmes homogêneos. Isso se deve ao fato de que o tratamento de plasma melhora as propriedades de adesão dos substratos, como demonstrado no Capítulo 4 .

Todos os filmes produzidos para caracterização da camada ativa de PEDOT:PSS@ZnO e produção dos sensores foram feitos pelo método *slot-die coating*, utilizando a impressora da FOM Technologies, localizada no laboratório do

grupo de pesquisa de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE), no departamento de Física da UFPR. A Figura 37 mostra a impressora utilizada na deposição do filme.

Foi utilizado com a impressora (Figura 37 a) o modelo de *slot-die head* com uma guia de menisco com largura de revestimento de 10mm (Figura 37 b e c). No processo de revestimento, a solução foi inserida numa seringa e acoplada à impressora no local denominado *pump* (bomba) (A), que tem seu movimento controlado pelo software da impressora, onde controlamos o fluxo de solução injetada no *slot-die head*, sendo de $125 \mu\text{l}/\text{min}$, que fica acoplado na posição (B). Através do movimento da plataforma (C), configurado com velocidade de $50 \text{ cm}/\text{min}$, o filme é impresso (Figura 37 a).

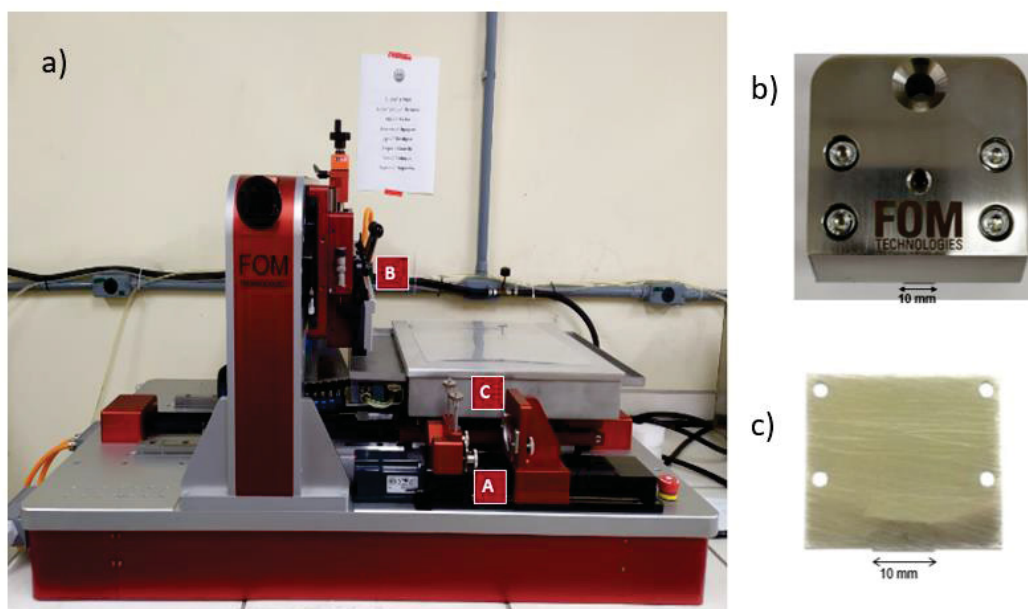


Figura 37: a) Impressora da FOM Technologies usada neste trabalho b) Slot-die head e c) guia de menisco utilizado na deposição deste trabalho, com as dimensões de revestimento.

Os filmes e os sensores produzidos pelo método slot-die coating estão apresentados na Figura 38.

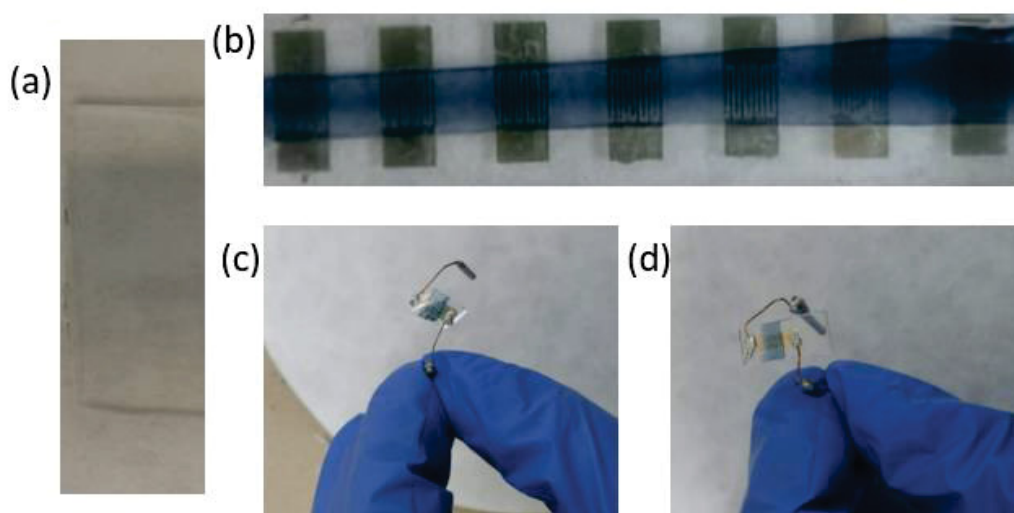


Figura 38: (a) Deposição da camada ativa para medidas de caracterização experimentais, (b) para produção dos eletrodos, e sensores produzidos pelo método slot-die coating (c) em PET e (d) em vidro com os conectores colados.

5.2.4 Caracterização Experimental

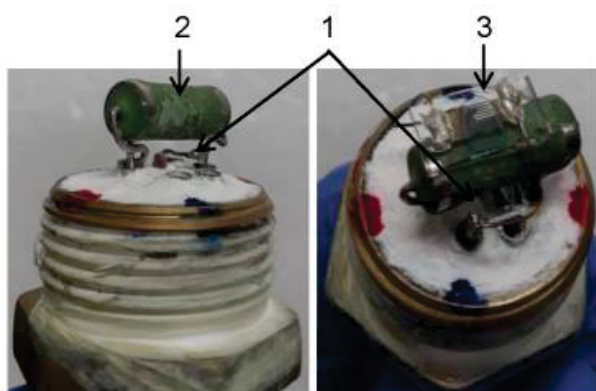
Assim como feito para os substratos de PET tratado por plasma, as análises morfológicas dos filmes depositados foram realizadas utilizando um MEV FEI Quanta 450 FEG. A natureza química dos materiais foi avaliada por ATR-FTIR utilizando o equipamento Bruker Vertex 70. Também foi analisada a natureza química dos materiais por um Microscópio Confocal Raman Witec alpha 300R com linha de laser de 532 nm.

O sensor produzido é exposto ao gás base de análise (metanol ou amônia, no caso deste estudo) e sua resposta é verificada em forma de sinal elétrico com a utilização do equipamento apresentado na Figura 39.

O aparato experimental conta com válvulas solenoides 2/2, rotâmetros interligados por mangueiras de poliuretano, placa Arduino®, display LCD, sensor de temperatura LM35®, câmara que recebe a sonda com sensor, multímetro Agilent 34401A®, computador com programa em Labview®, compressor de ar com filtro coalescente, pissetas e cilindros para fornecimento do gás desejado [42], [104]



Aparato com display LCD(1), placa arduino®(2), válvulas solenóides(3), mangueiras(4), rotâmetros(5), sonda(6), câmara(7), saída de ar/vapores do sistema(8)



Sonda com sensor de temperatura(1), resistor(2) e sensor de gases interdigitado(3)



Fonte de alimentação e multímetro

Figura 39: Equipamento desenvolvido para caracterização elétrica de sensores [42].

O aparato é conectado ao computador, onde está instalado um software para caracterização. O sensor é exposto ao vapor/gás a ser estudado, ar seco e temperatura em ciclos e simultaneamente sua resistência elétrica é medida. Nesse sistema o multímetro Agilent 34401A[®] aplica a corrente elétrica de 1 mA sobre os sensores e a obtenção da resistência é dada utilizando a função resistência elétrica duas pontas.

Para o controle de entrada de ar, vapor ou gás estudado foram utilizadas as válvulas solenóides junto a placa Arduino[®] e a programação do controlador foi

modificada para cada teste desejado. Os rotômetros controlaram o fluxo de ar/vapores que entram no sistema, e foi utilizado o fluxo fixo de 1 L/min para todas as medidas realizadas neste estudo. Um resistor elétrico de 470Ω e 5W de potência elétrica e fonte de alimentação Agilent E3643A[®] foi utilizada para a variação da temperatura e a aquisição das medidas do sensor de temperatura LM35[®] foi realizada utilizando o cabo USB-TC01[®] da *National Instruments* juntamente com seu software de aquisição de dados.

A concentração do vapor de metanol e amônia, que foi inserida no sistema com o controle das válvulas solenoides e rotômetros, foi calculada através da equação de van der Waals (22):

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) \cdot (V - nb) = nRT \quad , \quad (22)$$

onde P é a pressão, V é o volume, n é o número de mols, R é a constante geral dos gases, T é a temperatura, a é a constante empírica de força de atração intermolecular e b é a constante empírica de volume molecular.

Para a realização dos experimentos, foi utilizada a pressão de 1 atm. Ao final do cálculo, tem-se a quantidade de mols (n) que é transformada para quantidade de partículas através da multiplicação pelo número de Avogadro. Portanto, combinando uma concentração conhecida de vapor de metanol ou amônia com o ar seco, obtêm-se as diversas concentrações do vapor estudado. Na sequência, os sensores são testados utilizando as concentrações geradas.

5.3 Análise da Caracterização de Dispositivos Sensores de Gás

5.3.1 Estudo da Camada Ativa

Neste estudo, os filmes de ZnO puro, PEDOT:PSS, assim como seus compósitos, produzidos por *slot-die coating*, foram analisados e aplicados como camada ativa para sensores de gás de metanol. Foram obtidas as imagens de MEV, sendo possível analisar a interação dos dois materiais que compõem o compósito (Figura 40).

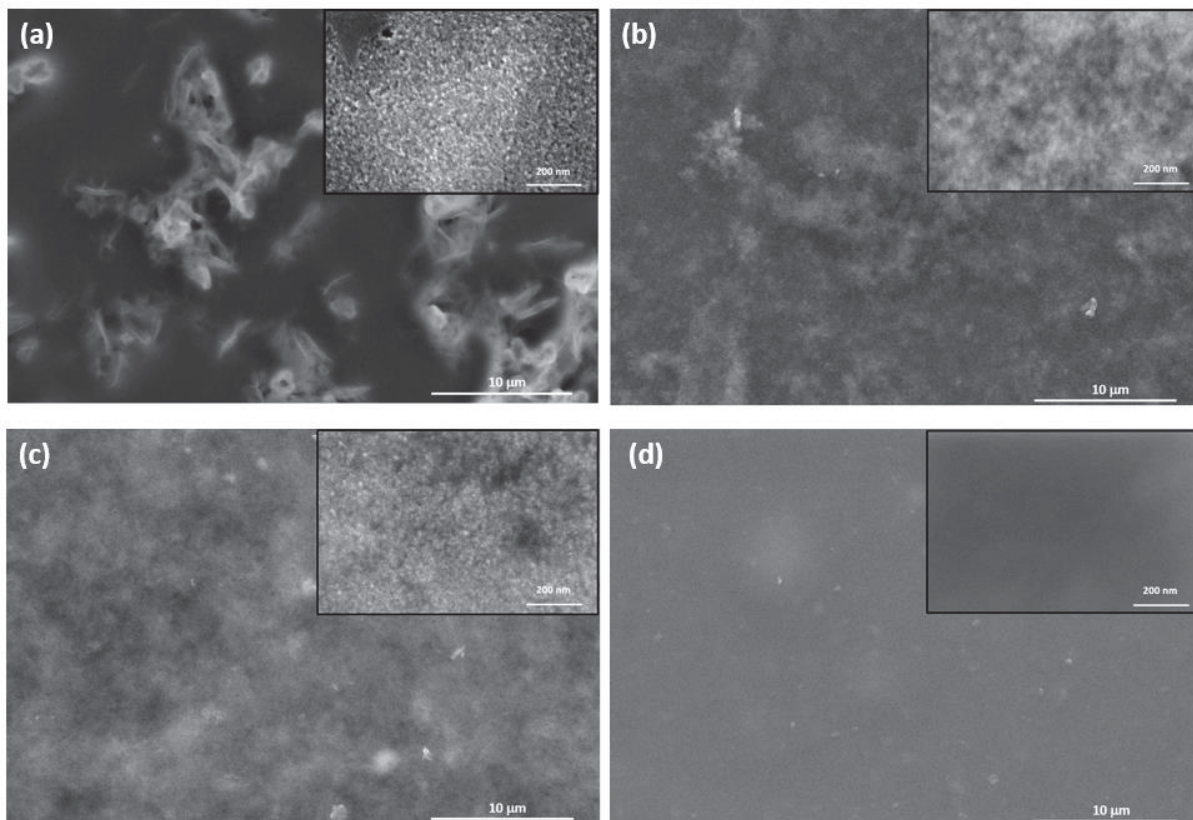


Figura 40: Imagens de MEV com aproximação de $10\ \mu\text{m}$ e *insets* de $200\ \text{nm}$ de (a) ZnO puro; (b) PEDOT:PSS@ZnO 1:1 (c) PEDOT:PSS@ZnO 2:7 (d) PEDOT:PSS.

A Figura 40 ilustra imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no modo Elétrons Secundários (SE). As micrografias de MEV de todas as amostras contendo ZnO evidenciam a presença uniforme de grãos pequenos e aglomerados de grãos maiores, distribuídos homoganeamente pela superfície. Esses grãos estão separados por limites de grão com diferentes morfologias e tamanhos, variando na ordem de algumas centenas de nanômetros. Em contraste, o filme puro de PEDOT:PSS exibe uma morfologia uniforme e lisa. Ao analisar o compósito, observa-se um maior número de grãos de diferentes tamanhos distribuídos de forma mais uniforme no filme, resultando em um aumento na quantidade de limites de grão. Isso, por sua vez, proporciona uma área superficial mais ampla disponível para a adsorção, facilitando uma interação mais eficaz e, conseqüentemente, melhor desempenho na detecção de gases. A mistura dos dois materiais revela uma maior rugosidade para a proporção 2:7 em comparação com a proporção 1:1, sugerindo uma maior quantidade de PEDOT:PSS na superfície do filme.

Foram realizados estudos de caracterização óptica dos filmes de ZnO e dos seus compósitos. Através da análise do espectro de absorção dos filmes (Figura 41),

percebe-se que, com a adição de PEDOT:PSS, é diminuída a banda de absorção no compósito.

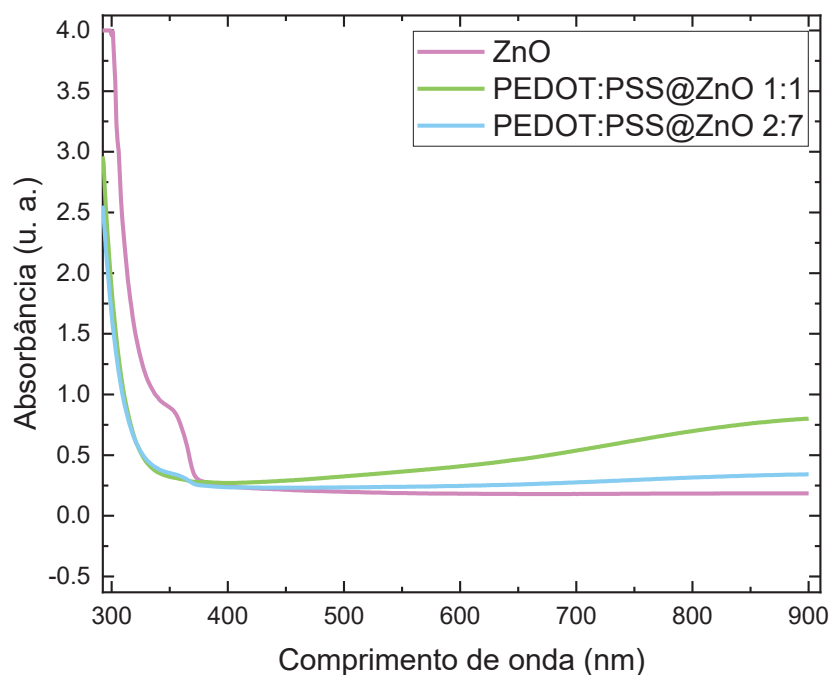


Figura 41: Espectro de absorção dos filmes de ZnO puro e dos compósitos de ZnO:PEDOT:PSS

A natureza química de PEDOT:PSS, ZnO e os compósitos de PEDOT:PSS@ZnO foram estudados por ATR-FTIR. Como análise complementar foram realizadas medidas de FTIR, o espectro obtido para o filme fino de ZnO puro é mostrado na Figura 42 (a). As bandas observadas em torno de 1200 a 900 cm^{-1} representam as vibrações de alongamento assimétrico de Zn-O-Zn na estrutura ortorrômbica [105]. As bandas observadas em torno de 1650 a 1350 cm^{-1} são atribuídas às ligações Zn-OH, advindas do processo de fabricação do ZnO [106]. A banda em 1730 cm^{-1} é atribuída as ligações de C=O [105].

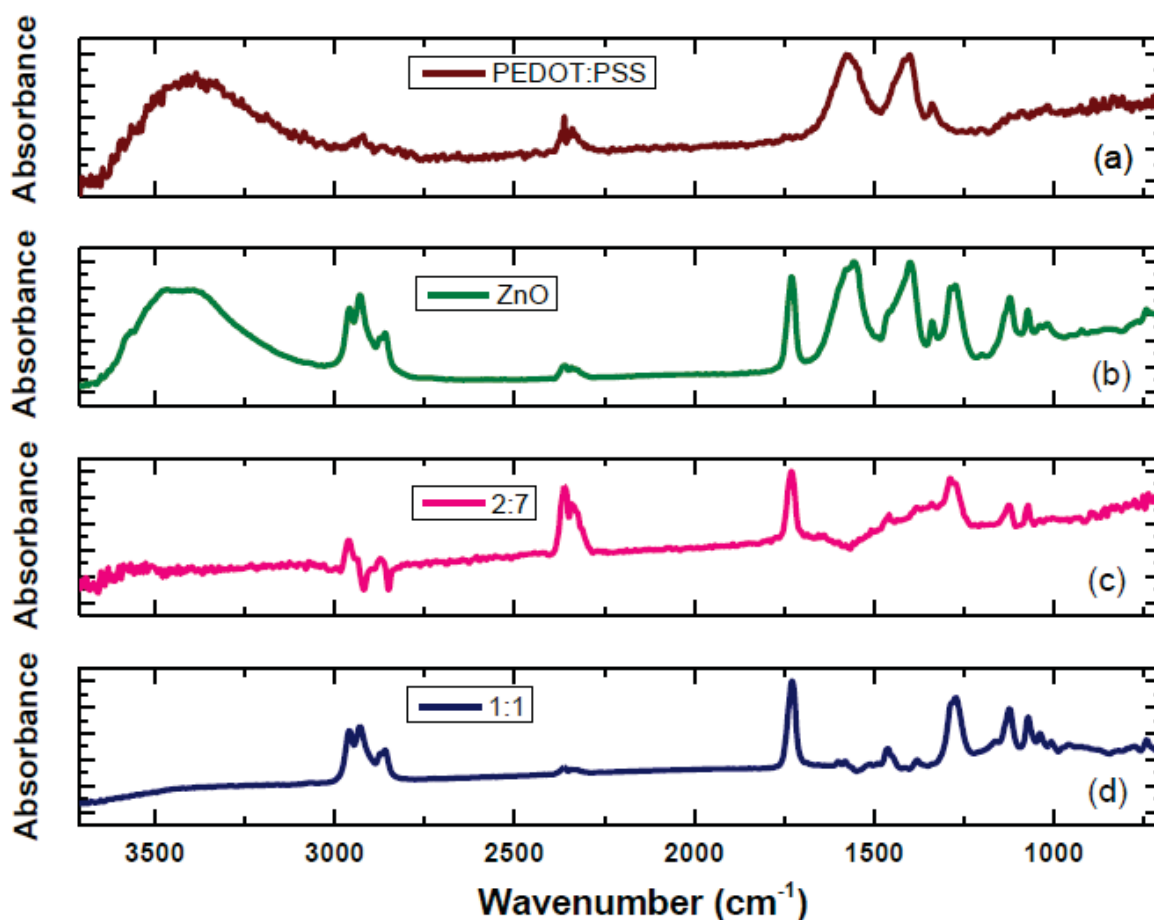


Figura 42: Espectro de FTIR do compósito de (a) PEDOT:PSS, (b) ZnO, (c) PEDOT:PSS@ZnO 2:7 e (d) PEDOT:PSS@ZnO 1:1.

No espectro de ATR-FTIR do PEDOT:PSS (Figura 42 b), as bandas relacionadas as ligações C=C, C – C, C – O – C, são bem nítidas. Também é possível observar as bandas das ligações com o enxofre, sendo, S – O e C – S [107], [108]. Em comparação com os outros espectros obtidos para os demais filmes, nesse não é possível identificar a banda da ligação C=O, característica do substrato.

Nos compósitos (Figura 42 c e d) é possível observar as bandas características das ligações C=C e C – C entre 1600 e 1200 cm^{-1} e das ligações C – S e S – O de 1000 a 690 cm^{-1} . Os compósitos de ZnO e PEDOT:PSS apresentam características de ambos os materiais e exibem alterações nos espectros principalmente nas regiões entre 1000 e 1500 cm^{-1} , em comparação com os espectros dos materiais puros, devido à diminuição da vibração de estiramento do SO_3^- em PSS [106].

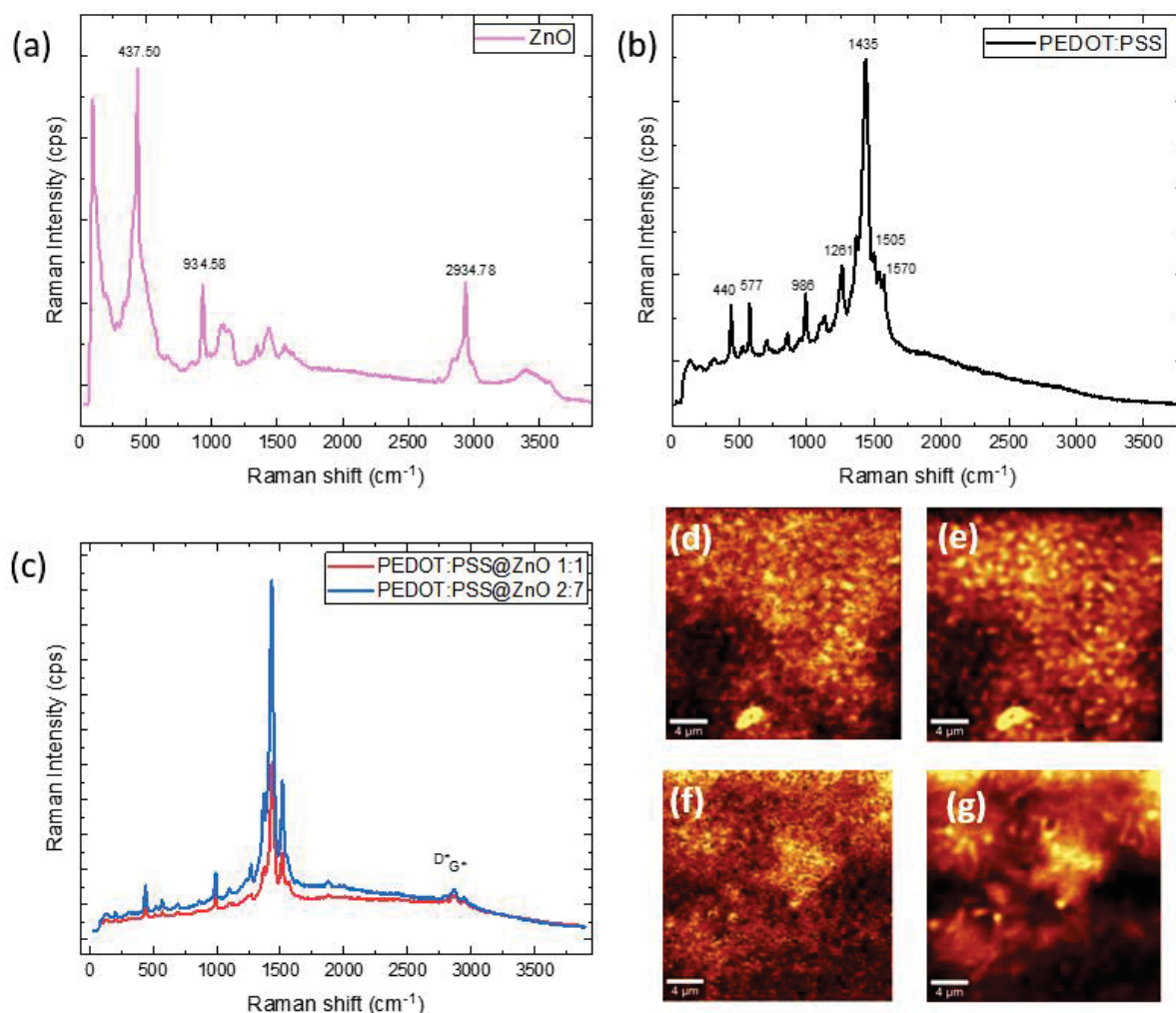


Figura 43: Espectro Raman do filme de (a) ZnO, (b) PEDOT:PSS, (c) dos compósitos de PEDOT:PSS@ZnO, e o mapeamento de Raman (d) em 440 cm^{-1} de PEDOT:PSS@ZnO 1:1; (e) em 1435 cm^{-1} de PEDOT:PSS@ZnO 1:1; (h) em 440 cm^{-1} de PEDOT:PSS@ZnO 2:7; (i) em 1435 cm^{-1} of PEDOT:PSS@ZnO 2:7.

A natureza química do PEDOT:PSS, ZnO e os compósitos PEDOT:PSS@ZnO foram também estudados por Raman e são expressos na Figura 43. O ZnO do tipo wurtzita, apresenta duas unidades de fórmula dentro de sua célula primitiva. Os fônons ópticos no centro da zona podem ser categorizados com base na seguinte representação irreduzível: $\Gamma_{\text{opt}}=A_1+E_1+2E_2+2B_1$. Dentre esses, os modos B_1 são inativos, os modos A_1 e E_1 são polares e exibem tanto atividade Raman quanto infravermelha, enquanto os modos E_2 (E_2 baixo e E_2 alto) são não polares e exclusivamente de Raman. O modo Raman proeminente em 437 cm^{-1} é atribuído predominantemente à vibração do oxigênio (Figura 43 a) [109]. A região de alto número de onda nos espectros Raman de ZnO-0 é dominada por uma banda larga e assimétrica em torno de $\sim 1154 \text{ cm}^{-1}$, contendo contribuições dos modos $2A_1$ (baixo) e

$2E_1$ (baixo) no ponto Γ da zona de Brillouin [110]. A banda em 440 cm^{-1} na Figura 43 (b) corresponde à deformação do anel oxietileno na estrutura de PEDOT:PSS. O espectro de PEDOT:PSS exibe duas bandas fracas, com máximos em 1570 cm^{-1} (assimétrico da estrutura quinoide) e 1505 cm^{-1} (C=C) e uma banda forte em 1435 cm^{-1} (vibrações de estiramento simétrico de C=C) [111], [112]. A mistura de ZnO e PEDOT:PSS apresenta as características de ambos os materiais, mas uma característica predominante de PEDOT:PSS [110], [112]. Outra faixa espectral distintiva abrange de 2550 a 3100 cm^{-1} , onde os modos fonônicos de segunda ordem se manifestam, G' , e bandas D+G. A banda G' , ocorrendo em torno de 2700 cm^{-1} , representa a sobre tomada da banda D, enquanto a banda D+G aparece em aproximadamente 2950 cm^{-1} e surge de um modo de combinação induzido por efeitos de desordem [113]. Como observado na Figura 43 (c), essas bandas estão presentes nos compósitos e não nos materiais puros, e essa observação pode sugerir uma variação na resposta do composto à adsorção do gás base. No mapeamento Raman das características (Figura 43 d–g) correspondentes a ZnO (440 cm^{-1}) e PEDOT:PSS (1435 cm^{-1}), é notada uma clareza aprimorada nas imagens derivadas do mapeamento da banda característica do ZnO. Essa observação sugere que o ZnO está localizado mais superficialmente no filme, apesar de sua menor concentração de massa dentro das misturas. Conseqüentemente, a ausência de uma banda proeminente de ZnO no espectro Raman das misturas pode ser atribuída a esse fenômeno de localização superficial, porém em menor razão mássica [109], [112], [113].

5.3.2 Seletividade de gases

Os compósitos de PEDOT:PSS@ZnO apresentados na sessão anterior foram avaliados como camada ativa em sensores de gás metanol. Para entender a seletividade de gases do sensor, foram realizados testes com vapor de metanol em ar seco e amônia, em temperatura ambiente (aproximadamente $20\text{ }^\circ\text{C}$), com o objetivo de obter a resposta de variação da resistência em função do tempo. Na Figura 44, é possível notar que, para o gás de amônia em ar seco, a variação da resistência dos sensores do compósito de PEDOT:PSS@ZnO em substratos de vidro e de PET foram semelhantes, mantendo um padrão de banda, principalmente os sensores com o compósito de menor percentual de PEDOT:PSS (Vidro 2:7 e PET 2:7). A curva do

compósito com maior percentual de PEDOT:PSS em PET apresentou baixa variação da resistência para captar o gás no ambiente, também apresentou o tempo de resposta longo, quando comparado aos demais sensores na detecção da Amônia, conforme descritos na Tabela 4 e observado no gráfico de resposta pelo tempo.

Tabela 4: Tempo de detecção do gás de amônia para diversas soluções do compósito ZnO:PEDOT:PSS em diferentes substratos

Sensor	Tempo de resposta (s)	Tempo de Recuperação(s)	Resposta (%)
Vidro 1:1	16	159	7,6
Vidro 2:7	14	167	10,9
PET 1:1	45	184	3,1
PET 2:7	31	138	10

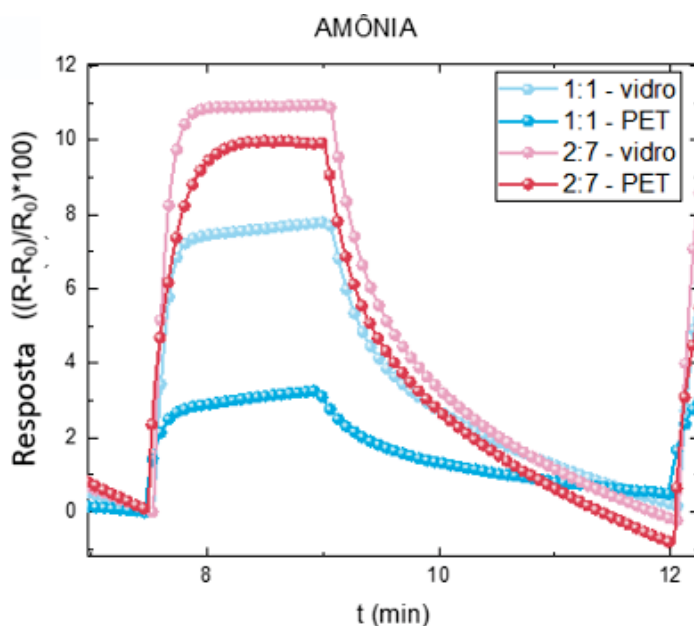


Figura 44: Gráfico de resposta em função do tempo de sensores de gás para o gás de amônia à temperatura ambiente

Para a detecção da amônia, foram obtidos valores menores de resposta, do que para a detecção do vapor de metanol, o que nos indica uma melhor seletividade do sensor para o gás de metanol. Para o gás de metanol, os sensores obtiveram um padrão de resposta, com grande variação da resistência e baixa variação do tempo de resposta, ou seja, alto valor de resposta percentual, quando comparado à detecção de amônia (Figura 45 a – d).

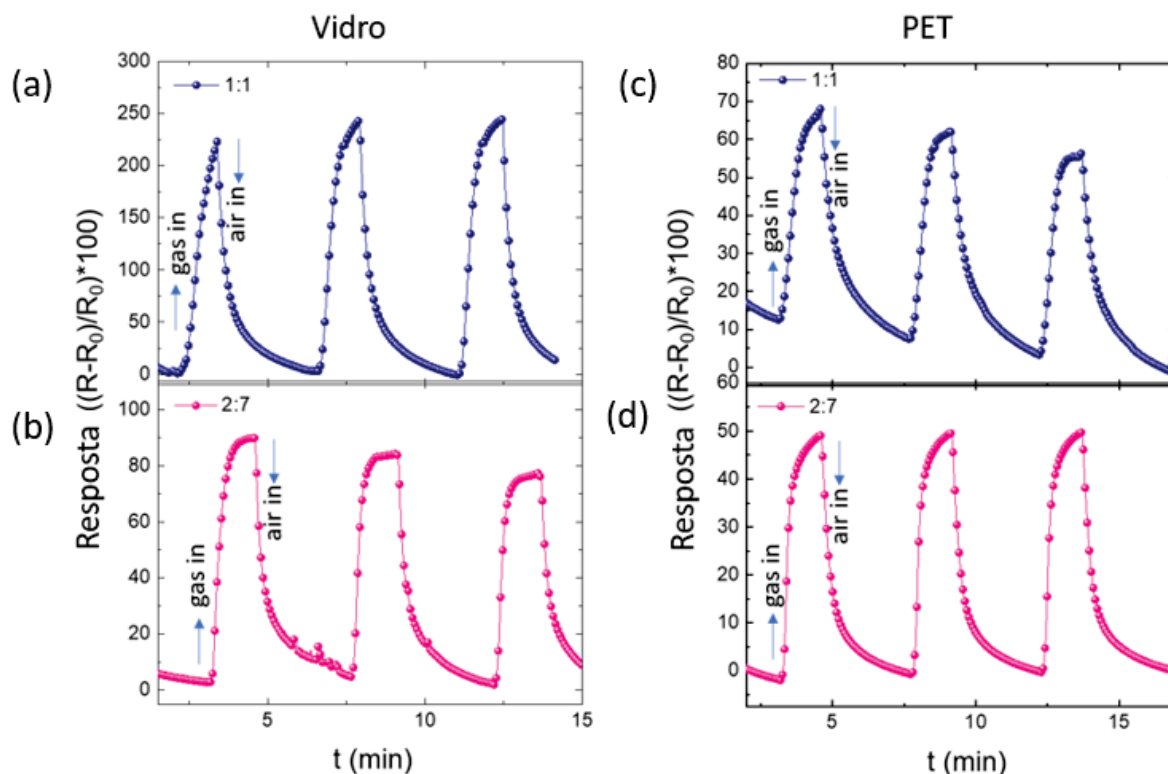


Figura 45: Gráfico de resposta em função do tempo de sensores de gás para o gás de metanol à temperatura ambiente para os compósitos de (a) PEDOT:PSS@ZnO 1:1 e (b) 2:7 em substratos de vidro, e (c) PEDOT:PSS@ZnO 1:1 e (d) 2:7 em substratos de PET.

Os dispositivos utilizando compósitos de PEDOT:PSS@ZnO impressos foram primeiramente submetidos a ciclos de ar seco (*air in*) intercalados com ar seco mais 500 ppb de metanol (*gas in*) à temperatura ambiente. Para a análise comparativa, a resposta do sensor foi avaliada utilizando tanto a tinta pura de PEDOT:PSS quanto o compósito de PEDOT:PSS@ZnO 1:1, conforme mostrado na Figura 46. Observamos aqui que a mistura apresenta uma melhoria significativa na resposta.

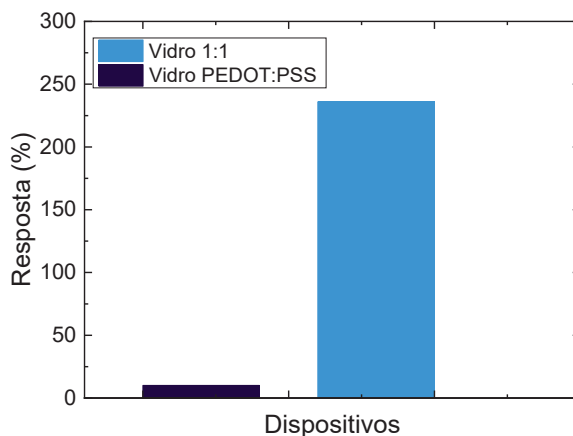


Figura 46: Comparação da resposta dos dispositivos com PEDOT:PSS e o compósito PEDOT:PSS@ZnO 1:1 em substrato de vidro.

Também foi observado que o compósito exibiu um tempo de resposta e recuperação curto em comparação com o sensor de gás com PEDOT:PSS puro, conforme mostrado na Tabela 5. Tempos de resposta e recuperação muito curtos, da ordem de segundos, sugerem taxas mais rápidas de adsorção e dessorção do gás na superfície dos materiais do sensor [114]. Esse comportamento pode ser atribuído à homogeneidade do material, em que apenas um material ativo atua como adsorvente. A forma de ligação entre adsorvente e adsorvato ocorre de maneira a preencher a superfície do material, resultando em um tempo mais prolongado para a saturação, semelhante ao preenchimento de uma caixa vazia. A redução na variação elétrica decorre da ausência de sítios de adsorção na topografia do filme, indicando uma menor afinidade para detectar tais gases [114]–[116]. Além disso, a resposta e a recuperação mais lentas do sensor de PEDOT:PSS podem ser devido à baixa difusão e à penetração superficial das moléculas de gás na superfície muito lisa do filme [116].

Tabela 5: Valores encontrados para resposta, tempo de resposta e tempo de recuperação dos dispositivos de PEDOT:PSS@ZnO e PEDOT:PSS puros com detecção de metanol

	Resposta (%)	T_{res} (min)	T_{rec} (min)
Vidro 1:1	236,7	0,8	1,0
Vidro 2:7	82,7	0,6	0,6
PET 1:1	60,0	0,8	1,0
PET 2:7	45,3	0,5	0,9
Vidro PEDOT:PSS	10,1	1,5	1,1

Com base na análise morfológica do material, observa-se que a presença de ZnO na superfície está associada a uma maior variação elétrica durante a detecção de gás metanol. O ZnO do tipo n, contendo intersticiais de oxigênio, demonstra uma maior afinidade pela adsorção do gás base. Essas moléculas, quando ionizadas em espécies de oxigênio, capturam elétrons da banda de condução, resultando na formação de uma camada de depleção superficial. Esse fenômeno contribui para o aumento da resistência do sensor, demonstrando assim a relação entre a presença de ZnO na superfície e a resposta elétrica observada durante a detecção de metanol [98], [117].

Analisando os sensores 2:7, é possível observar, que embora esses dispositivos não tenham apresentado uma maior resposta, foram aqueles que mostraram uma menor variação na mesma proporção em diferentes substratos. Esse

resultado é um indício da possibilidade de transferência de tecnologia para substratos flexíveis. Também foi observado que essa configuração exibiu o menor tempo de resposta e recuperação, o que pode estar relacionado à maior presença de ZnO nesse compósito.

Por fim, na Tabela 6, é feita uma comparação dos resultados analisados neste estudo com os resultados relatados na literatura. Uma vez que a maioria dos nanomateriais utilizando óxidos apresenta dificuldades na sensibilidade a diferentes moléculas em temperatura ambiente, os resultados aqui apresentados são promissores, uma vez que o uso do compósito híbrido PEDOT:PSS@ZnO reduziu a temperatura de operação do ZnO e, conseqüentemente, dos dispositivos.

Tabela 6: Comparação do desempenho dos sensores para detecção de diferentes gases utilizando óxidos na camada ativa. Listas de materiais utilizados, temperatura de operação, resposta e referência são fornecidas.

Materiais	Gás base	Temperature (°C)	Resposta (%)	Ref.
ZnO DQs-CNTs	Metanol	Temperatura Ambiente	15,8	[118]
CNT/ZnO	Metanol	150	73	[119]
PANI@SnO2	NH3	Temperatura Ambiente	10	[120]
NiO-ZnO	SO2	240	16	[121]
PEDOT:PSS@ZnO	LPG	Temperatura Ambiente	58,8	[122]
PEDOT:PSS@ZnO 1:1	Metanol	Temperatura Ambiente	236,7	Este trabalho

5.3.3 Influência da temperatura na resposta do dispositivo sensor

Os sensores 2:7, fabricados com substratos de vidro e PET, foram empregados para investigar o impacto da temperatura na detecção de gás metanol. Os sensores foram testados em temperaturas de 20 °C, 50 °C e 100 °C, conforme ilustrado na Figura 47. Foi observado que o equilíbrio entre absorção e dessorção é alterado com o aumento da temperatura de operação do dispositivo, resultando em uma redução na resposta ao gás metanol. Essa tendência foi consistente tanto nos dispositivos fabricados com vidro quanto com PET.

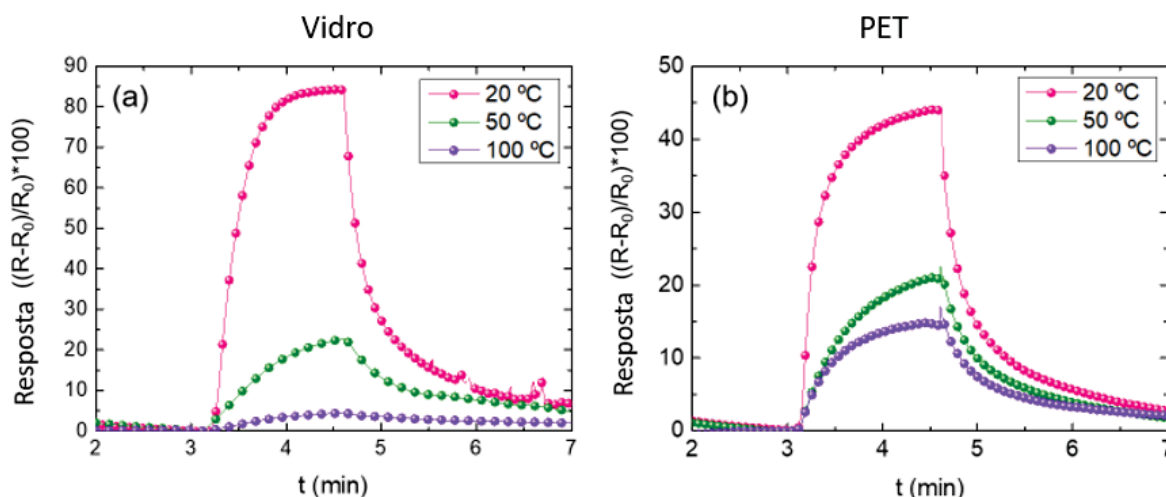


Figura 47: Curvas de resposta para diferentes temperaturas (20 – 100°C) com o PEDOT:PSS@ZnO 2:7 em (a) vidro e (b) PET.

O aumento da temperatura resulta na diminuição da resistência elétrica do filme e, em alguns casos, até a degradação total do dispositivo. É notável, na Figura 47 (b), a estabilidade sob temperatura do sensor de PEDOT:PSS@ZnO 2:7 em substrato de PET, em comparação com o outro sensor. Este fato é um indicio de que a transposição do método de produção de dispositivos nanoestruturados em substrato rígido. Para substrato flexível, é possível de ser realizada com resultados adequados.

A redução na resposta do sensor à medida que a temperatura aumenta pode ser explicada pela termodinâmica do processo de adsorção. De acordo com a equação termodinâmica $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$, onde ΔH representa a variação da entalpia, ΔG é a variação da energia livre de Gibbs e ΔS é a variação da entropia, e sabendo que a adsorção é um processo exotérmico, isso implica em um valor negativo para ΔH . Além disso, o termo $T\Delta S$ é sempre positivo, uma vez que envolve um processo de organização molecular, resultando em um aumento na entropia do sistema. Para manter a mesma capacidade de adsorção do material em temperaturas mais altas, é necessário um aumento correspondente na variação da energia livre de Gibbs. Isso implica que, para uma mesma pressão do sistema, a temperatura mais alta resulta em uma diminuição na capacidade de adsorção do material. Portanto, a resposta do sensor diminui à medida que a temperatura aumenta devido à relação entre entalpia, entropia e energia livre de Gibbs no processo de adsorção [123], [124].

5.3.4 Influência da umidade na resposta do dispositivo sensor

Os sensores 2:7, fabricados com substratos de vidro e PET, foram empregados para investigar o impacto da umidade na detecção de gás metanol. Foram realizadas medidas intercalando ar seco e umidade relativa sobre o vapor de metanol, mantendo a mesma proporção de vapor de metanol, mas variando a umidade relativa (UR) de 0% até 100% (Figura 48).

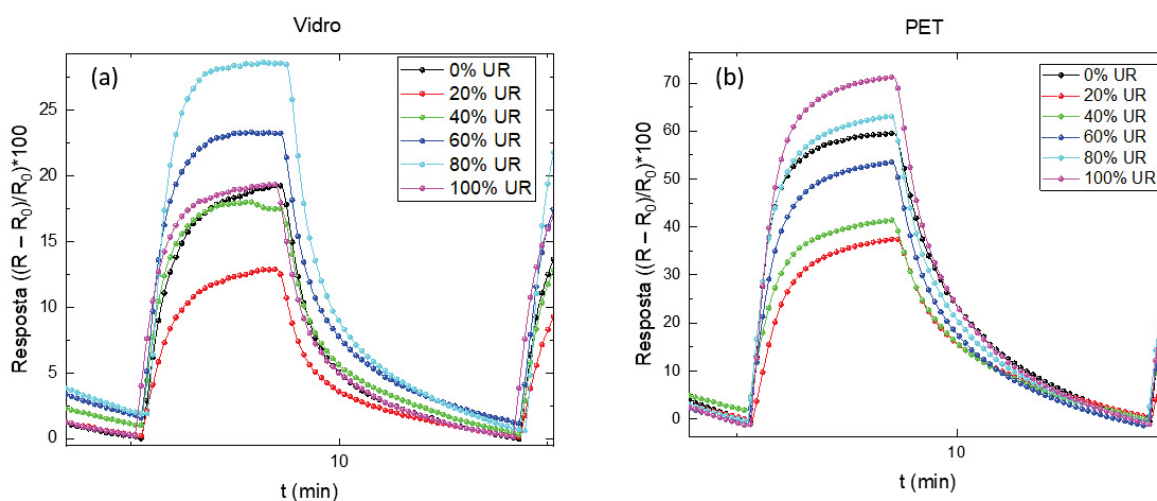


Figura 48: Curvas de resposta para diferentes temperaturas (0–100%UR) com o PEDOT:PSS@ZnO 2:7 em (a) vidro e (b) PET.

De acordo com a literatura, em uma atmosfera úmida, as moléculas de H₂O competem pelos sítios de adsorção e podem impedir a adsorção de oxigênio. A quantidade de espécies de oxigênio diminui com o aumento dos níveis de umidade relativa (RH), resultando em uma redução na resistência. Testes experimentais conduzidos sob condições variáveis de umidade relativa do ar durante a passagem de vapor de metanol revelaram que a variação da resistência do sensor aumenta com uma umidade relativa mais alta, indicando estabilidade favorável em ambientes úmidos [98], [125].

É possível observar que as respostas máximas desses sensores, mesmo com 0% UR, está abaixo das repostas medidas anteriormente. A principal diferença nesse sistema de medição de umidade, em comparação com as medidas de resistência sob vapor de metanol, reside na inclusão de um segundo borbulhador no sistema. Essa alteração acarreta mudanças no padrão de resposta das medições.

5.3.5 Sensibilidade e Isotermas de adsorção

A sensibilidade em função da concentração de gás metanol para todas as variações da camada ativa PEDOT:PSS@ZnO é mostrada na Figura 49. Nessa análise, foram registrados quatro ciclos sucessivos, correspondentes a concentrações de gás metanol de 200ppb, 333ppb, 428ppb e 500ppb, respectivamente

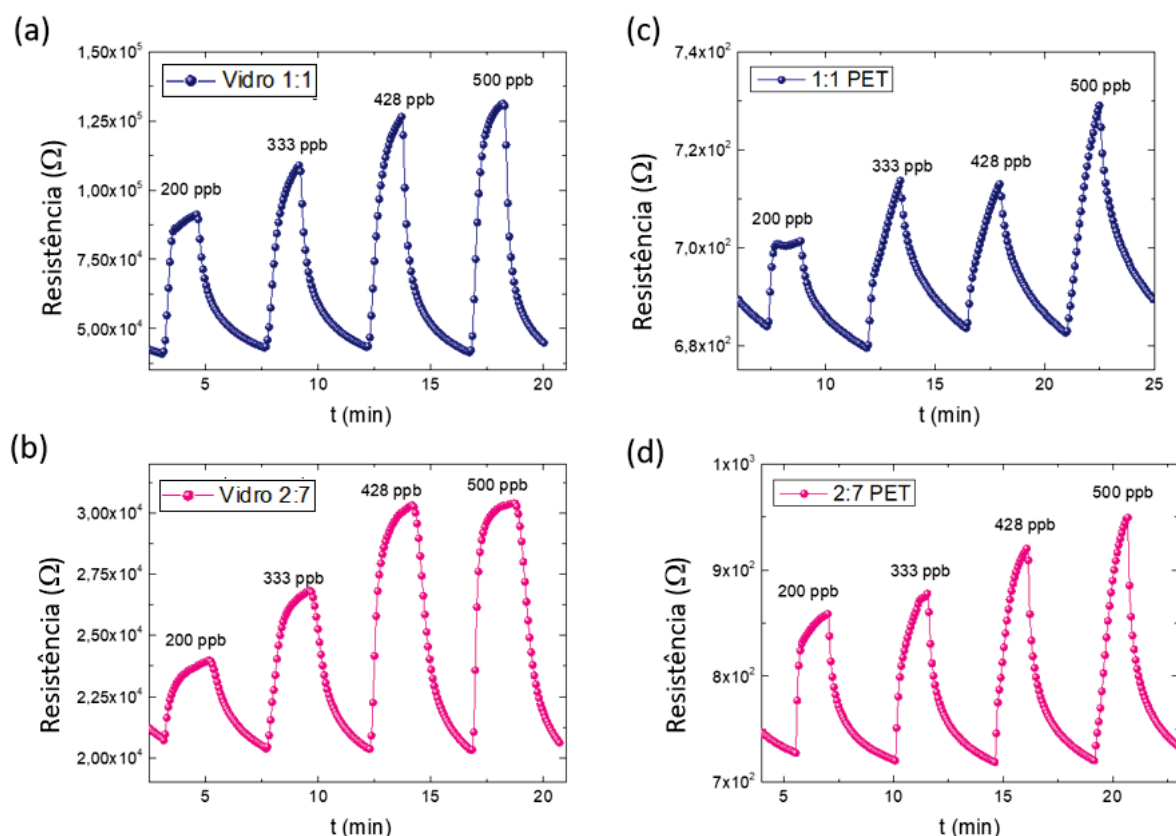


Figura 49: Resistência versus tempo para diferentes concentrações de metanol: (a) vidro 1:1; (b) vidro 2:7; (c) PET 1:1 e (d) PET 2:7. A medição foi feita à temperatura ambiente de 25 °C.

A sensibilidade dos sensores (Figura 49 a, b e d) apresentou boa resposta para diferentes concentrações de metanol. O sensor com a configuração PET 1:1 (Figura 49 c) apresentou variações irregulares com o aumento da concentração de gás metanol, possivelmente devido à disponibilidade de um número limitado de espécies reativas na camada de detecção. Exceto por esse dispositivo, todas as outras variações e em todos os ciclos de teste, a resistência do sensor retornou completamente ao seu valor original assim que o metanol foi bombeado para fora, indicando boa reversibilidade e linearidade do dispositivo.

Foi observado em todos os sensores que, conforme é aumentada a concentração de vapor de metanol, a resposta do sensor aumenta. Apenas no sensor PET 1:1, notou-se uma resposta maior para uma concentração de 333 ppb do que em uma concentração de 428 ppb (Figura 49 c). Como forma de interpretar esses dados e realizar a comparação com as curvas de isotermas de adsorção da IUPAC [46]–[48], foram confeccionados os gráficos de variação da resistência no filme pela concentração de vapor de metanol (Figura 50).

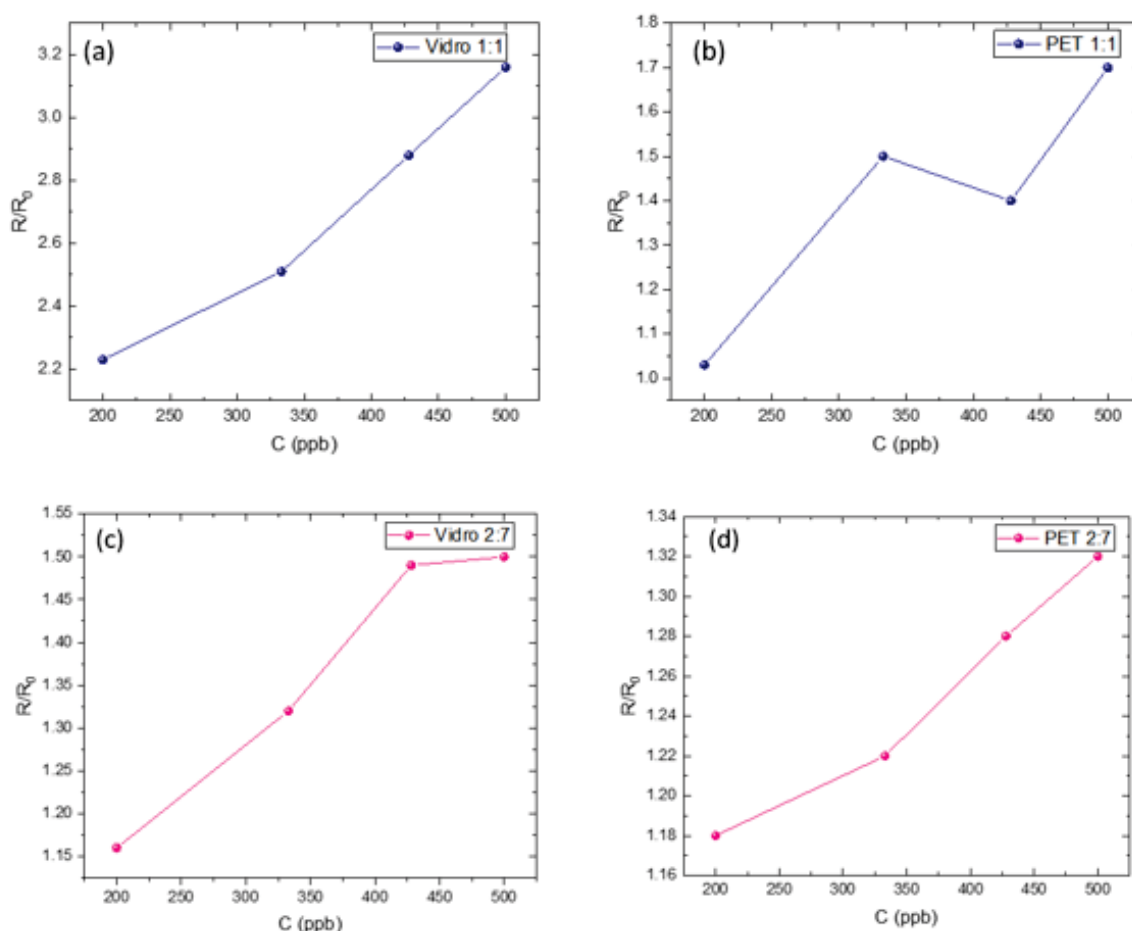


Figura 50: Variação da resistência versus concentração de vapor de metanol para (a) vidro 1:1; (b) vidro 2:7; (c) PET 1:1 e (d) PET 2:7. A medição foi feita à temperatura ambiente de 25 °C

Qualitativamente, é possível identificar similaridades entre a isoterma do sensor de vidro na proporção 1:1 e as isotermas dos tipos II ou IV. Já a isoterma do sensor PET 1:1 apresenta um padrão escalonado, semelhante à isoterma do tipo VI, com vários pontos de inflexão ao longo da curva. O sensor de vidro na proporção 2:7 se assemelha às isotermas dos tipos II ou V, enquanto o sensor PET 2:7 mostra similaridade com as isotermas dos tipos II ou IV. Como visto anteriormente, os pontos de inflexão indicam uma mudança na interação gás-sólido ou gás-gás durante os

diferentes processos de adsorção, representando diferentes fases de adsorção [48]. Ou seja, é possível aferir que, durante o processo de detecção dos sensores, ocorre uma mudança no padrão de interação entre adsorvato e adsorvente, com a variação da concentração de vapor de metanol sobre os sensores.

Após a análise da sensibilidade dos sensores qualitativamente, foram calculadas as isotermas de adsorção, pelo modelo de Freundlich. Foi escolhido esse modelo, pois os filmes de compósitos apresentam estrutura irregular e o plano de adsorção não é uniforme. Para a obtenção dos valores da isoterma pelo modelo de Freundlich foi utilizada a equação linearizada, obtida a partir da Equação 9. Considerando que a variação do termo x pode ser definida como a razão de R/R_0 e a pressão sobre o filme como uma relação direta com a concentração de equilíbrio (C_{eq}) de moléculas de gás sobre a área do filme, podemos reescrever a equação 9 como:

$$\frac{R}{R_0} = kC_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (23)$$

onde k a constante de Freundlich, e n é o parâmetro que reflete a heterogeneidade da superfície adsorvente

Reescrevendo a equação (27) de forma linearizada, temos que:

$$\log\left(\frac{R}{R_0}\right) = \log k + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (24)$$

Isto posto, é possível obter, a partir da regressão linear do gráfico linearizado, os valores de k , que é o coeficiente de adsorção de Freundlich, e n , que é um parâmetro empírico, referente à relação entre adsorvato e adsorvente ser favorável ou não a adsorção.

Os dados de k e n obtidos a partir do ajuste linear $\log\left(\frac{R}{R_0}\right) \times \log C_{eq}$, bem como o coeficiente R^2 estão na tabela 7. Quando n assume valores na faixa de 1 a 10, demonstra que a adsorção é favorável, e quanto maior for a capacidade de adsorção, maior será o k . Assumindo $\left(\frac{R}{R_0}\right) = 1$ na equação 24, é possível calcular a concentração mínima ($C_{eq(min)}$) para a detecção do sensor, isto é, o limite de detecção de cada sensor, esses valores também estão na Tabela 7.

Tabela 7: Limite de detecção e constantes calculadas pelo modelo de Freundlich

Sensor	n	k_F	$C_{eq(min)}$	R^2
Vidro 2:7	3,36	0,03	5,09	0,96
Vidro 1:1	27,09	0,02	44,47	0,94
PET 2:7	8,19	0,26	4,75	0,92
PET 1:1	2,67	0,65	0,49	0,78

O valor de R^2 para o sensor com PET 1:1 demonstra que o ajuste linear não foi ideal para este sensor, o que provavelmente se deve ao fato observado na Figura 50 (b), em que a isoterma de adsorção desse sensor apresentou uma característica semelhante a isoterma escalonado da IUPAC (tipo VI). Os valores de K_F destes sensores indicam que os sensores em substratos de PET possuem boa capacidade adsorptiva e têm adsorção favorável ao vapor de metanol. O alto valor de n para o sensor de vidro 1:1 é um indicativo que ele ainda pode ser exposto à maior concentração do gás base para atingir um ponto de saturação de adsorção [48].

5.4 Conclusões

Filmes finos compostos por ZnO, PEDOT:PSS e suas combinações foram efetivamente depositados por meio do método de *slot-die* para aplicação em sensores de gás. Investigamos duas variantes dos compostos de nanoestrutura PEDOT:PSS@ZnO, onde observamos, por meio da análise morfológica, que maiores proporções de PEDOT:PSS na mistura resultaram em menor rugosidade e maior uniformidade. Esses materiais nanoestruturados foram utilizados como camada ativa em sensores de gás de metanol produzidos em substratos de vidro e PET. Todas as variações apresentaram altos valores de resposta, alcançando 236,7 para vidro e 60,0 para PET, à temperatura ambiente. Além disso, os dispositivos demonstraram boa repetibilidade, reversibilidade, baixa temperatura de operação e potencial de transferência de tecnologia para substratos flexíveis.

6 TRATAMENTO DE MICROPLASMA EM MoS₂ QDs

6.1 Introdução

Com os avanços na nanotecnologia e na miniaturização de dispositivos, há uma crescente necessidade de explorar métodos alternativos de síntese e processamento de materiais, que requerem alta concentração de energia eletromagnética em volumes reduzidos. Os microplasmas, que são plasmas de baixa temperatura confinados a escalas micrométricas, apresentam-se como uma abordagem promissora para a síntese e modificação de nanomateriais, bem como para a fabricação de materiais destinados a várias aplicações comerciais [13], [126], [127].

No presente estudo, utilizamos um sistema de microplasma de corrente contínua em configuração de jato para tratar MoS₂ QDs produzidos por processo eletroquímico e dispersos em uma mistura de água e etanol. O jato de microplasma desencadeou reações químicas na fase líquida, resultando na modificação dos níveis de energia do MoS₂ QDs.

6.2 Procedimentos Experimentais

O pó de MoS₂ QDs seco foi sintetizado seguindo uma receita e procedimentos previamente relatados [59]. De forma resumida, MoS₂ QDs foram produzidos moendo pó de MoS₂ de alta pureza usando um método de exfoliação mecânica com líquido iônico, seguido por centrifugação para seleção de tamanho. Primeiro, o pó de MoS₂ foi moído em um líquido iônico à temperatura ambiente (RTIL - hexafluorofosfato de 1-butilo-3-metilimidazólio, ≥97,0%, Sigma-Aldrich) com um moinho de ágata, criando um material gelatinoso. Após a moagem, o gel obtido foi lavado em uma mistura de acetona e DMF (N,N-dimetilformamida). O sobrenadante dos QDs foi então isolado por centrifugação a 10.000 rpm. O produto final, que continha QDs de diferentes tamanhos e espessuras, foi disperso em DMF puro e passou por centrifugação sequencial a velocidades crescentes (500 a 10.000 rpm) para separar os QDs menores e mais finos (Figura 51).

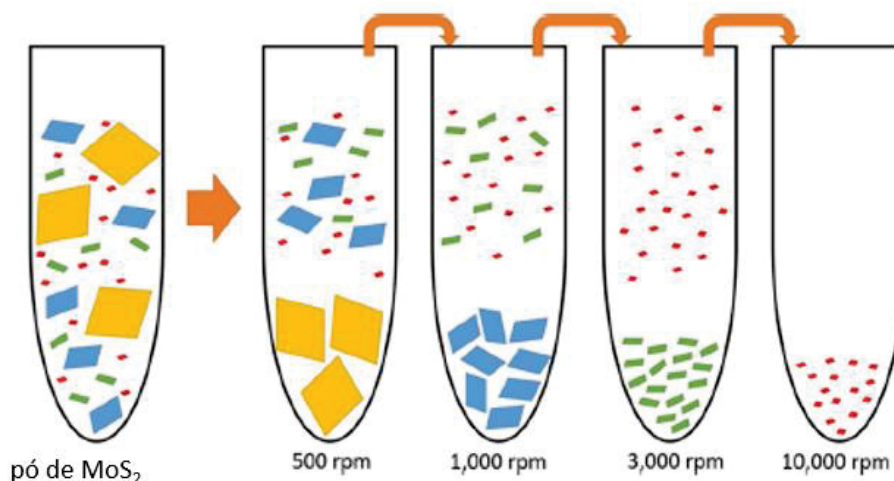


Figura 51: Representação esquemática da síntese do MoS₂ QDs. Retirado de [59].

Para realizar o tratamento com a interação plasma-líquido, foi necessário realizar a dispersão do MoS₂ QDs em uma mistura de solventes de água e etanol em uma proporção de 5:1 (Água: Etanol - 5:1) em uma concentração de 1mg/ml. Foi necessário realizar essa dispersão em meio aquoso de forma a prevenir possíveis reações indesejadas de ignição durante o processo de microplasma. Como contra-eletrodo, foi utilizada uma haste de carbono (diâmetro de 5 mm), imersa cerca de 5 mm na solução. Uma voltagem positiva foi aplicada à haste de carbono enquanto o tubo de níquel estava aterrado por meio de um resistor de 100 kΩ. O tubo de níquel está a 1 mm acima do líquido e a uma distância de, aproximadamente, 2 cm do contra-eletrodo. Hélio foi injetado dentro do tubo de níquel a uma taxa de 50 cm³/min, e a voltagem aplicada foi, inicialmente, ajustada para 0,42 kV até que a corrente atingisse 0,5 mA. O tempo de tratamento foi de 10 minutos. Um esquema da configuração de tratamento feito por microplasma na interface plasma-líquido, está representada na Figura 52, na qual as diferentes cores em torno dos MoS₂ QDs apenas representam a diferenciação esquemática do material antes, durante e após tratamento.

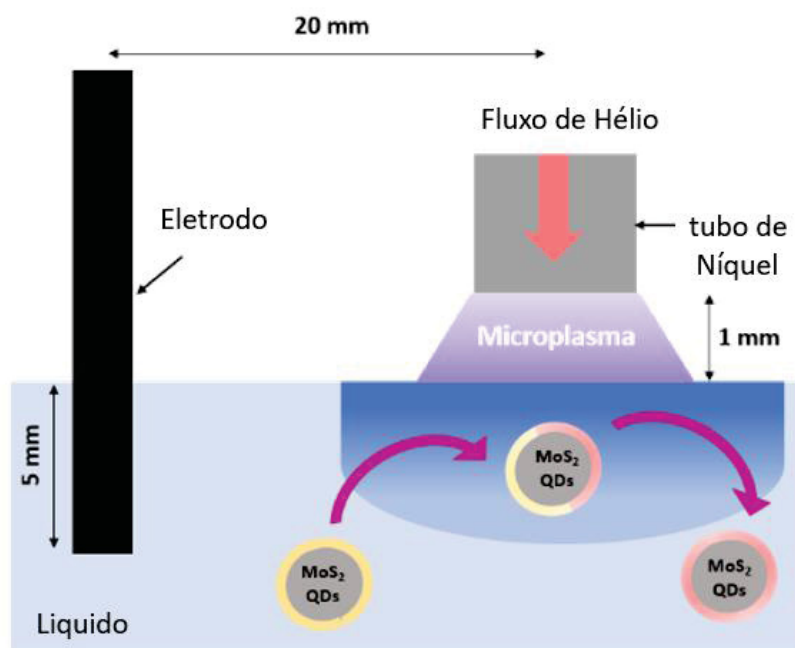


Figura 52: Representação do tratamento de microplasma

As propriedades ópticas foram investigadas por Espectrometria UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 650S) equipada com uma esfera integradora, utilizando uma cubeta de quartzo para a análise da dispersão. A função trabalho dos materiais foi determinada utilizando um microscópio de sonda Kelvin de varredura da KP Technology. O microscópio KP também estava equipado com um módulo de foto emissão de ar (APS) para determinar a fotoemissão de elétrons da amostra, e um módulo de foto voltagem de superfície para medir a diferença de potencial de contato superficial (CPD). O APS foi medido utilizando uma fonte de lâmpada de deutério e a foto voltagem de superfície foi medida por uma fonte de luz branca monocromática. O nível de Fermi (E_F) e o máximo da banda de valência (VBM) dos QDs de MoS₂ foram medidos por sonda Kelvin (KP), espectroscopia de foto-emissão de ar (APS) e, posteriormente, foi determinado o mínimo da banda de condução (CBM) a partir da largura da banda proibida (E_g) através de gráficos de Tauc a partir das medidas de UV-Vis. Foi utilizado um Microscópio Raman confocal inVia™ Qontor™ com linha de laser de 532nm para análise da natureza química dos materiais.

6.3 Análise das Modificações por Microplasma em MoS₂ QDs

Neste estudo, as propriedades de superfície dos MoS₂ QDs eletroquimicamente produzidos, dispersas em água:etanol, foram investigadas. Em

seguida, a modificação da superfície do MoS₂ QDs por meio de um processo de microplasma foi realizada, observando-se as mudanças causadas pelo tratamento realizado.

A natureza química das amostras foi analisada por espectroscopia Raman. O espectro Raman do MoS₂ QDs antes e após o tratamento de microplasma, é apresentado na Figura 53. A Figura 53 (a) mostra o espectro Raman com indicação do modo E_{2g} (vibrações no plano) e do modo A_{1g} (vibrações fora do plano). A Figura 53 (b) apresenta um aumento no banda referente a ligações de carbono (C=C) no espectro do MoS₂ QDs após o tratamento por microplasma [111], [112]. Esse aumento em ligações de carbono pode ser devido à utilização do contra-eletrodo de carbono, utilizado no tratamento. A diferença (Δf) entre os modos é $\Delta f = 26.72 \text{ cm}^{-1}$ para as MoS₂ QDs antes do tratamento com microplasma (Figura 53 c) e $\Delta f = 25.94 \text{ cm}^{-1}$ para MoS₂ após o tratamento (Figura 53 d). O valor Δf estima as camadas/aglomerados dos MoS₂ QDs, um valor mais alto indica um menor número de camadas. O valor Δf após o tratamento é 0.78 cm^{-1} menor em comparação com as MoS₂ QDs antes do tratamento. Isso indica um endurecimento das vibrações tanto fora quanto dentro do plano em MoS₂, o que é razoável, já que a estrutura das MoS₂ QDs é modificada pelo microplasma, porém a modificação na estrutura dos QDs é mínima, como observado por este resultado. Ou seja, não houve modificação de pontos quânticos para estrutura em *bulk* (aglomerado) após o tratamento. Da mesma forma, esse efeito também pode ser notado pelo deslocamento para o vermelho dos modos E_{2g} e A_{1g} no caso de MoS₂. O deslocamento para o vermelho está associado ao endurecimento das vibrações das ligações Mo-S [128], [129].

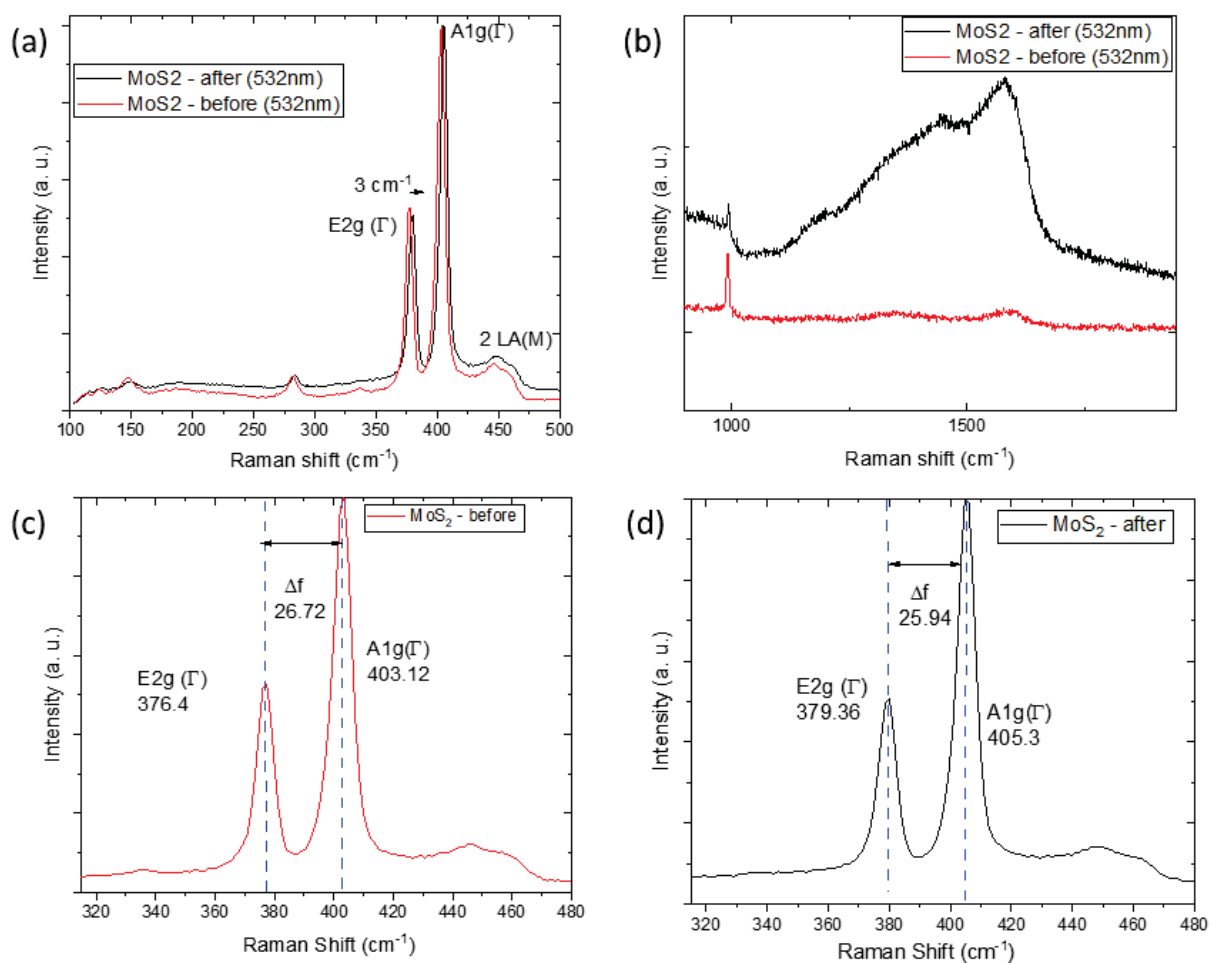


Figura 53: Espectro Raman do MoS₂ QDs (a–b), antes do tratamento de microplasma (c) e após o tratamento (d).

As propriedades ópticas foram examinadas analisando-se a absorvância da dispersão, apresentada na Figura 54. As absorvâncias em 600 e 670 nm, aproximadamente, podem ser atribuídas aos bandas de absorção excitônicos A e B da borda da banda afiada no ponto k da zona de Brillouin, devido às transições diretas das folhas de MoS₂ esfoliadas na produção dos QDs [130], [131]. Isso ocorre principalmente devido a uma divisão da banda de valência por causa do forte acoplamento spin-órbita e está inerentemente relacionado à dimensionalidade reduzida (espessura) das folhas de MoS₂ [130].

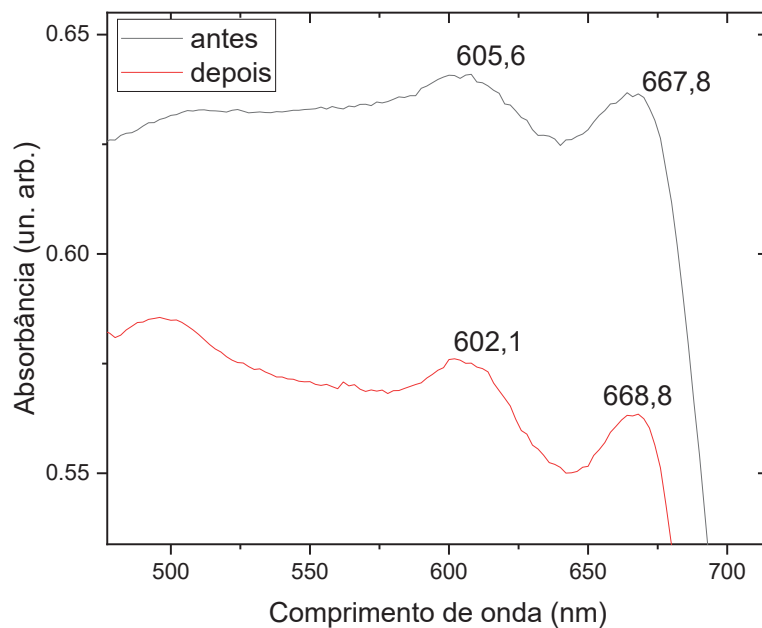


Figura 54: Espectro de Absorbância do MoS2 QDs antes e depois do tratamento de microplasma.

Além do espectro de absorvância da dispersão, foi obtido o cálculo para a curva de Tauc através das medidas de transmitância e espalhamento. Foi obtido o valor do E_g pela curva de Tauc para a dispersão do MoS2 QDs em água:etanol no dia em que foi preparado, 48 horas e 120 horas depois, para assegurar a estabilidade da dispersão (Figura 55).

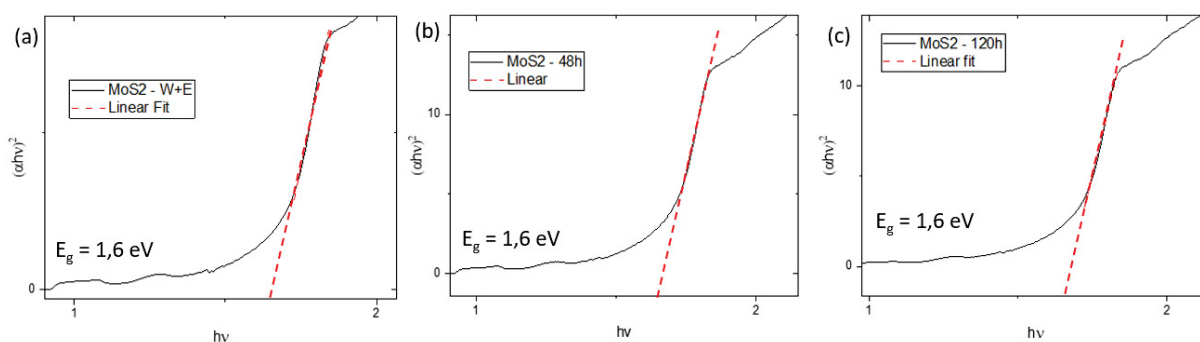


Figura 55: Gráficos de Tauc para transição direta do MoS2 QDs em água:etanol (a) no dia em que foi preparado, (b) 48 horas e (c) 120 horas depois.

É possível perceber que o *bandgap* do material se mantém na dispersão. A mesma análise foi feita para a dispersão após o tratamento de microplasma (Figura 56). Foi notado que, após o tratamento, o *bandgap* do material teve um pequeno acréscimo de 0,1 eV.

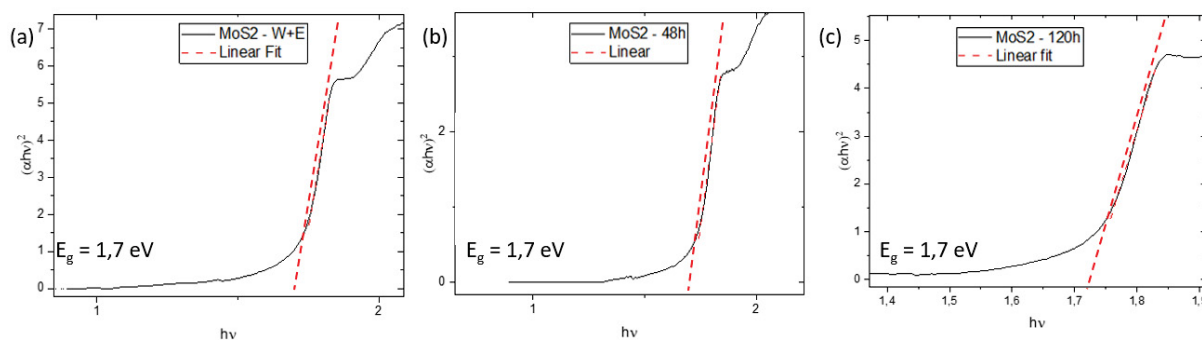


Figura 56: Gráficos de Tauc para transição direta do MoS2 QDs em água:etanol após o tratamento por microplasma (a) no dia em que foi preparado, (b) 48 horas e (c) 120 horas depois após o tratamento de microplasma.

O potencial de contato (CPD) entre a amostra e um eletrodo de referência foi utilizado para determinar o nível de Fermi. Para calibrar o sistema, a função trabalho (Φ) de uma amostra de referência padrão de ouro, conhecida por 5,1 eV, foi medida. Com isso, a função trabalho da amostra foi calculada com a equação (23).

Com base nisso, o nível de Fermi dos QDs de MoS2 foi medido em $-4,65$ eV antes do tratamento de microplasma e $-4,88$ eV após o tratamento. O aumento do nível de Fermi do MoS2 QDs, após o tratamento, é um indicativo da incorporação de átomos eletronegativos adicionais na rede, ou seja, o aumento nos portadores de carga no material [132]–[134].

Utilizando o módulo APS com a sonda Kelvin, através da medida de fotoemissão, foram obtidos os valores de energia do máximo da banda de valência (VBM) dos MoS2 QDs antes e após o tratamento. Os valores para o mínimo da banda de condução (CBM) foram obtidos adicionando o valor da energia medida do *bandgap* à borda da banda de valência [134]. Os valores dos níveis de energia do MoS2 QDs antes e depois do tratamento de microplasma estão apresentados na Tabela 8 e esquematizados na Figura 57.

Tabela 8: Valores dos níveis de energia do MoS2 QDs antes e depois do tratamento de microplasma

	E_F (eV)	VBM (eV)	E_g (eV)	CBM (eV) $VBM + E_g$
MoS2 QDs - antes	-4.65	-5.51	-1.6	-3.84
MoS2 QDs - depois	-4.88	-4.99	-1.7	-3.27

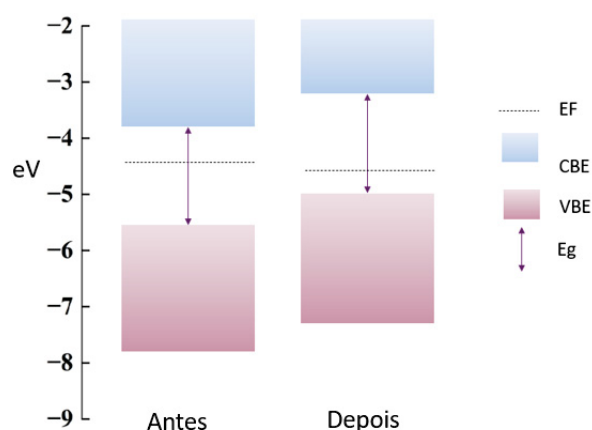


Figura 57: Representação esquemática do diagrama de banda de energia do MoS2 QDs antes e após o tratamento de microplasma.

6.4 Conclusões

Foram apresentadas as modificações nas propriedades ópticas, estruturais e de energia dos MoS2 QDs após o tratamento por microplasma, evidenciando alterações no material resultantes do processo de plasma.

O processamento por microplasma é uma técnica de baixo custo e escalável, com potencial para ser estendida a uma ampla gama de materiais orgânicos e inorgânicos. As propriedades ópticas de MoS2 QDs tratadas com o microplasma mostraram-se estáveis ao longo de vários dias de armazenamento em água e etanol. O processamento por microplasma claramente aumenta o *bandgap* do material e seu nível de Fermi, indicando modificações na condutividade do material.

Uma análise das reações induzidas pelo microplasma revela um panorama promissor, destacando o potencial significativo do processamento por microplasma para aprimorar o controle das interfaces de nanomateriais.

7 DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO HÍBRIDO DE PEROVSKITA

7.1 Introdução

Para atender à crescente demanda global por energia de forma sustentável, é essencial avançar nas tecnologias de conversão energética e promover o uso de fontes renováveis. Nesse cenário, as células solares híbridas de perovskita orgânico-inorgânico (PSCs) são promissoras devido à sua alta absorção na faixa visível, mobilidade de portadores de carga elevada e baixo custo de fabricação. No entanto, desafios como histerese e estabilidade química sob condições ambientais ainda limitam sua aplicação a longo prazo [135]–[137].

A estrutura cristalina iônica tetragonal da perovskita do tipo MAPbI_3 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) consiste em uma parte inorgânica (PbI_3)⁻ e uma parte orgânica (CH_3NH_3)⁺. Os átomos de Pb e I estão dispostos em uma configuração octaédrica PbI_6 , enquanto os cátions de metilamônio CH_3NH_3^+ preenchem os espaços livres intermediários entre os octaedros, mantendo o equilíbrio de carga [138].

As perovskitas podem apresentar defeitos e sítios de armadilha devido a íons subcoordenados e ligações pendentes na superfície, o que compromete sua estabilidade e desempenho fotovoltaico [61], [139], [140]. Para melhorar a eficiência das células solares de perovskita (PSCs), é importante passivar as interfaces da perovskita para aumentar a mobilidade dos portadores de carga e reduzir a recombinação.

Com o objetivo de aumentar a transferência de carga e o alinhamento dos níveis de energia em PSCs, materiais de baixa dimensionalidade são uma opção [141]. Foram utilizados MoS_2 QDs para desempenhar esse papel, nos quais o MoS_2 apresenta dois graus adicionais de confinamento, tornando-se, assim, um material 0D [59]. Os MoS_2 QDs foram usados no MAPbI_3 para formar uma heterojunção MAPbI_3 - MoS_2 QDs com a intenção de produzir um alinhamento de banda do tipo I [142].

Um alinhamento do tipo I permite o transporte de portadores sem encontrar múltiplas fronteiras de grãos. O alinhamento do tipo I ocorre quando o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) e o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO) do núcleo existem dentro da lacuna de energia das camadas de energia da casca e têm um efeito mínimo na lacuna de energia óptica dos QDs [143]. Para promover esse fenômeno, os MoS_2 QDs são dispersos espacialmente no filme MAPbI_3 , criando uma

heterojunção entre cada QD de MoS₂ individual e o MAPI₃ que promove o transporte de portadores. Nesse tipo de dispositivos, a dissociação de portadores pode ocorrer dentro dos QDs (ou MAPI₃) ou na interface QD-MAPI₃, enquanto o transporte é esperado apenas dentro do MAPI₃ [143], [144].

Neste trabalho, foram utilizados MoS₂ QDs tratados por microplasma, como descrito no Capítulo 6, resultando em um alinhamento favorável do tipo I entre os MoS₂ QDs e o MAPI₃. Com o objetivo de produzir um alinhamento do tipo I, foi realizada uma análise do diagrama de banda de energia dos materiais correspondentes. Os mecanismos de transporte de carga nos dispositivos são discutidos, analisando os parâmetros obtidos pelas curvas características $J \times V$.

7.2 Procedimentos Experimentais

7.2.1 Materiais utilizados

O iodeto de metilamônio (CH₃NH₃I, pureza $\geq 99\%$ anidro), o cloreto de metilamônio (CH₃CIN, pureza $\geq 99,0\%$) e o iodeto de chumbo (PbI₂, pureza 99,999%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich e utilizados como precursores para produzir os filmes de MAPI₃. O pó de QDs de dissulfeto de molibdênio (MoS₂) foi sintetizado seguindo uma receita e procedimentos previamente relatados [59] e tratado por microplasma como apresentado no Capítulo 6. A dimetilformamida (DMF, pureza $> 99\%$) e o dimetilsulfóxido (DMSO, pureza $> 99\%$) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O bis(acetilacetonato) de diisopropóxido de titânio, a pasta de titânia, o butanol (anidro, 99,8%), o etanol (anidro, $\geq 99,5\%$), o 2,2',7,7'-tetraquissor-(N,N-di-4-metoxifenilamino)-9,9'-spirobifluoreno (Spiro-OMeTAD), o 4-terc-butilpiridina (tBP), o bis(trifluorometanosulfonil)imido de lítio (Li-TFSI) e o álcool isopropílico foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Água DI de 15 M Ω cm foi usada durante todo o processo. Os substratos de vidro revestidos com óxido de índio e estanho (ITO) foram adquiridos da Visiontek systems. O pó de QDs de MoS₂ foi preparado conforme detalhes do processo de síntese na literatura.

7.2.2 Fabricação do dispositivo

Para limpeza dos substratos de ITO, foram sonicados em solução de sabão Hellmanex a 2% em água deionizada (DI), DI água, acetona e etanol por 10 minutos

em cada etapa e, depois, tratados com plasma de oxigênio por 20 minutos. TiO_2 foi usado como camada de bloqueio, 0,2 mL de diisopropóxido de titânio dis(acetilacetato) a 0,15 M: (Sigma-Aldrich, 75% em peso em isopropanol) em 1-butanol (Sigma-Aldrich, 99,8%) foi depositado no substrato ITO limpo a 700 rpm por 8 s, 1000 rpm por 10 s, 2000 rpm por 40 s e recristalizado a 400°C por 2 h. A camada de m- TiO_2 foi depositada por *spin-coating* de 0,2 mL de pasta de titânia (transparente) em etanol anidro a 2000 rpm por 20 s e recristalizada a 400°C por 2 h. Após isso, 100 μL da solução precursora foram depositados no substrato a 4000 rpm por 30 s, após 20 s de rotação, 0,5 mL de éter dietílico foi adicionado lentamente no substrato giratório por 5 s, como processo de antissolvente, e recristalizado a 100°C por 10 min. Para a camada de transporte de buraco, 216 mg de spiro-OMETAD foram dissolvidos em diclorobenzeno. Após isso, 52,5 μL de uma mistura de 39 mg de Li-TFSI em 75 μL de acetonitrila foram adicionados à solução precursora de Spiro-OMeTAD. Então, 300 μL desta solução foram depositados por *spin coating* na camada de perovskita a 3000 rpm por 30 s e mantidos durante a noite em vácuo e, posteriormente, depositada uma camada de 100 nm de ouro, formando um contra-eletrodo. A camada de ouro foi depositada em uma deposição por *sputtering* usando plasma de argônio.

7.2.3 Caracterização dos Materiais

A morfologia dos filmes foi analisada usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) FEI Quanta 200. As propriedades ópticas foram investigadas por espectrometria UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 650S) com esfera integradora. A função de trabalho dos filmes foi determinada com um microscópio de ponta de Kelvin (KP) equipado com um módulo de fotoemissão do ar (APS) para medir a foto-emissão de elétrons e com um módulo de fotovoltagem de superfície para medir a diferença de potencial de contato (CPD). A análise dos níveis de energia dos MoS₂ QDs foi detalhada no capítulo anterior. Curvas J x V foram obtidas irradiando a célula com 100 mW/cm² usando uma lâmpada de xenônio de 450 W e um filtro AM 1.5 G de 1 sol. A corrente fotogerada foi medida com um medidor de fonte Keithley 2400. Espectroscopia Raman foi realizada com um microscópio Raman confocal inVia™ Qontor™ e um laser de 532 nm.

7.3 Resultados e Discussões

De forma a analisar a formação do alinhamento de banda do tipo I, foi realizada a medição do nível de Fermi (E_f) e do máximo da banda de valência (VBM) tanto para o MAPI_3 quanto para os QDs de MoS2, antes e após o tratamento de microplasma (Tabela 9) por meio de medida de sonda Kelvin com o módulo APS. Em seguida, calculamos o mínimo da banda de condução (CBM) adicionando o *bandgap* (E_g) determinada por meio de gráficos de Tauc a partir das medições de UV-VIS. O máximo da banda de valência (VBM) e o nível de Fermi (E_f) para o filme MAPI_3 foram retirados da literatura. Também tomamos o *band gap* da mesma fonte literária por motivos de consistência [145]. A Tabela 9 mostra um resumo dos níveis de bandas de energia para MAPI_3 e MoS2 QDs.

Tabela 9: Valores dos níveis de energia da camada de MAPI_3 e do MoS2 QDs antes e depois do tratamento de microplasma

	E_f (eV)	VBM (eV)	E_g (eV)	CBM (eV) $VBM + E_g$
MAPI_3	- 5.05	- 5.63	- 1.5	- 4.13
MoS2 QDs - antes	- 4.65	- 5.51	- 1.6	- 3.84
MoS2 QDs - depois	- 4.88	- 4.99	- 1.7	- 3.27

A Figura 58 (a) mostra os diagramas de bandas de energia do dispositivo proposto em alinhamento do tipo I antes do tratamento com microplasma, e a Figura 58 (b) após o tratamento. Conforme os dados da Tabela 9, foram confeccionados os diagramas, em que é possível observar que, com o processo de plasma, a energia de Fermi do MoS2 é movida mais próxima ao MAPI_3 , criando uma barreira mais baixa entre os materiais quando em equilíbrio.

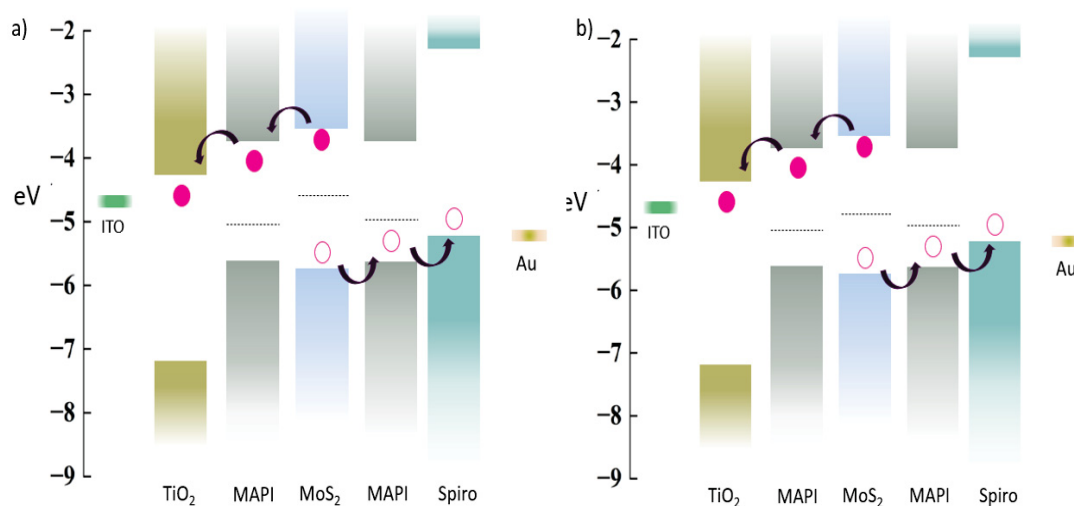


Figura 58: Diagramas de Bandas de Energia do dispositivo proposto em alinhamento do tipo I (a) antes do tratamento com microplasma e (b) após o tratamento.

Para entender o transporte de portadores, o alinhamento de bandas nas interfaces entre as camadas precisa ser avaliado quando em equilíbrio. Quando expostos à luz, os fótons incidentes excitam elétrons do VBM, da camada ativa, para os níveis do CBM, deixando lacunas nos níveis do VBM, gerando um par elétron-buraco. Os elétrons são transportados para o ITO através do campo elétrico gerado devido às bandas de energia equilibradas. Da mesma forma, o buraco será transportado para a camada de Au. O transporte desses portadores de carga depende inteiramente da direção e intensidade do campo elétrico. A direção do campo elétrico é do nível de energia mais alto para o mais baixo, e a intensidade desse campo é diretamente proporcional à diferença entre esses níveis de energia. O movimento do elétron segue a direção do campo elétrico e o movimento dos buracos ocorre na direção oposta.

Os elétrons foto-excitados que estão no CBM das MoS₂ QDs serão transportados para o CBM do MAPI₃ na direção do campo elétrico. Na direção oposta, há um campo de barreira menor presente entre as MoS₂ QDs e o MAPI₃ devido à diferença entre seus níveis E_f . A acumulação de carga ocorrerá na interface MAPI₃-MoS₂ QD devido a essa barreira. No entanto, a intensidade do campo elétrico entre o SPIRO e o MAPI₃ é alta, como pode ser visto a partir da diferença de níveis de CBM no EBD equilibrado, o que fornecerá energia repulsiva suficiente para que os elétrons ultrapassem a barreira entre as MoS₂ QDs e o MAPI₃. Os elétrons transportados das MoS₂ QDs para o MAPI e os elétrons foto-excitados do próprio MAPI₃ serão

transportados para a camada ETL e subsequentemente para o ITO seguindo os mesmos mecanismos de transporte.

De maneira similar, os buracos serão transportados através dos níveis VBM. O transporte de buracos das MoS₂ QDs para o MAPbI₃ encontra um pequeno campo de barreira. No entanto, o campo de intensidade mais alta devido ao TiO₂ ajuda os buracos a criar um túnel através do campo de barreira e serem transportados para o MAPbI₃ e, subsequentemente, para a camada de Au via HTL (Spiro). Portanto, o alinhamento do tipo I entre o material absorvedor, devido à inclusão das MoS₂ QDs no material MAPbI₃, é vantajoso com relação ao aumento de portadores foto-gerados em comparação com dispositivos apenas de MAPbI₃, aumentando os limites de grão e, consequentemente, o transporte de carga.

Os dispositivos fotovoltaicos foram fabricados de acordo com a arquitetura proposta. A Figura 59 (a) mostra o esquema do dispositivo feito de vidro revestido com ITO, TiO₂ como camada transportadora de elétrons, filme de MAPbI₃/MoS₂ como camada ativa, Spiro como camada transportadora de buracos e ouro como contato metálico. As espessuras individuais das camadas do dispositivo foram avaliadas por SEM na seção transversal do dispositivo. A Figura 59 (b) mostra a imagem de SEM da seção transversal do dispositivo. As espessuras medidas a partir da imagem de SEM para ITO, TiO₂, MAPbI₃/MoS₂, Spiro e ouro são 100 nm, 400 nm, 370 nm, 300 nm e 200 nm, respectivamente. Para cada camada, mapas EDS foram obtidos para investigar a composição química com mapas de cores distintas para cada uma (Figura 59 d – n). Além disso, foi realizada uma varredura de linha EDS através das camadas do dispositivo, mostrada na Figura 59 (o). As espessuras das camadas individuais também foram obtidas, as quais foram observadas de acordo com as espessuras obtidas na MEV da seção transversal.

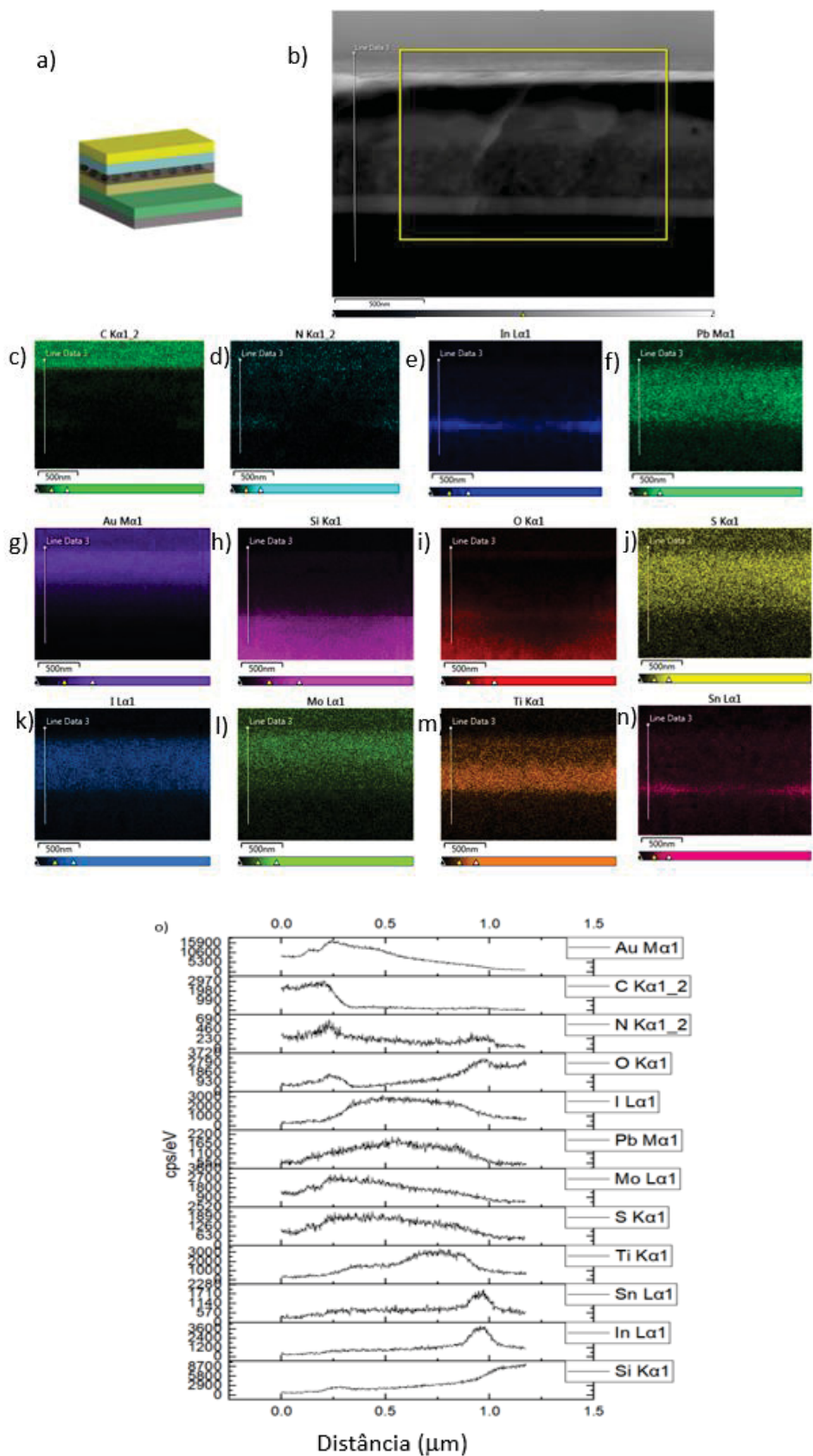


Figura 59: Caracterização do dispositivo, (a) diagrama esquemático da arquitetura do dispositivo com MAPI/MoS2 como camada ativa e (b) imagem de corte transversal de SEM. Mapas de cor EDS para cada elemento nas camadas (c) carbono, (d) nitrogênio, (e) índio, (f) chumbo, (g) ouro, (h) silício, (i) oxigênio, (j) enxofre, (k) iodo, (l) molibdênio, (m) titânio, (n) estanho e (o) varredura de linha EDS dos elementos individuais mencionados.

Para realizar a incorporação do MoS2 QDs tratados, foi necessário realizar a secagem dos QDs tratados e refazer a dispersão em DMF. Para verificar a estabilidade da dispersão, foi obtido o valor do E_g pela curva de Tauc para a dispersão do MoS2 QDs em água:etanol no dia em que foi preparado, 48 horas e 120 horas depois (Figura 60).

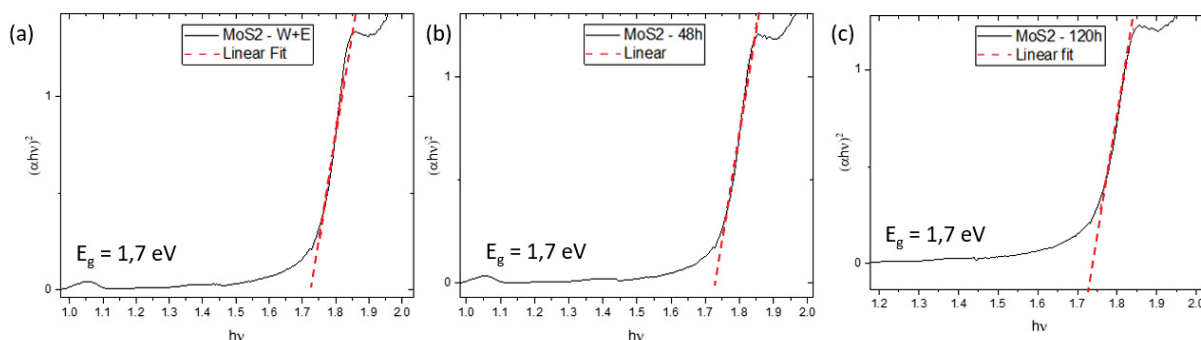


Figura 60: Gráficos de Tauc para transição direta do MoS2 QDs em DMF (a) no dia em que foi preparado, (b) 48 horas e (c) 120 horas depois após o tratamento de microplasma.

Para garantir esse comportamento de transporte de carga, o desempenho do dispositivo foi testado sob o espectro solar AM1.5G com irradiância de 100 mW/cm² e a área ativa dos dispositivos é de 0,04 cm². Aditivos foram testados na camada ativa para melhorar o desempenho dos dispositivos. Precursores de MAI + PbI₂ (0,8 M) foram usados para produzir a camada ativa desses dispositivos, com 5% de MAI (0,04 M). Com a incorporação de MoS2 QDs nos dispositivos, esperamos uma melhor resposta fotoativa, devido às características observadas no estudo de bandas de energia.

O aumento na eficiência dos dispositivos, com a inclusão de MoS2 QDs após o tratamento, é atribuído à geração e ao transporte aprimorado de portadores foto-gerados a partir de MoS2 QDs devido à arquitetura tipo-I, além dos portadores foto-gerados do filme MAI₃ (Figura 61). No caso de MAI₃/MoS2 antes do tratamento de engenharia de superfície, as cargas excitadas podem encontrar mais limites de grãos na interface MoS2/ MAI₃. Isso resulta em um comprimento de difusão reduzido dos portadores de carga minoritária, portanto, menos portadores alcançam as camadas de transporte, resultando em uma menor eficiência de conversão de energia (PCE) nesse dispositivo em comparação com os outros dispositivos.

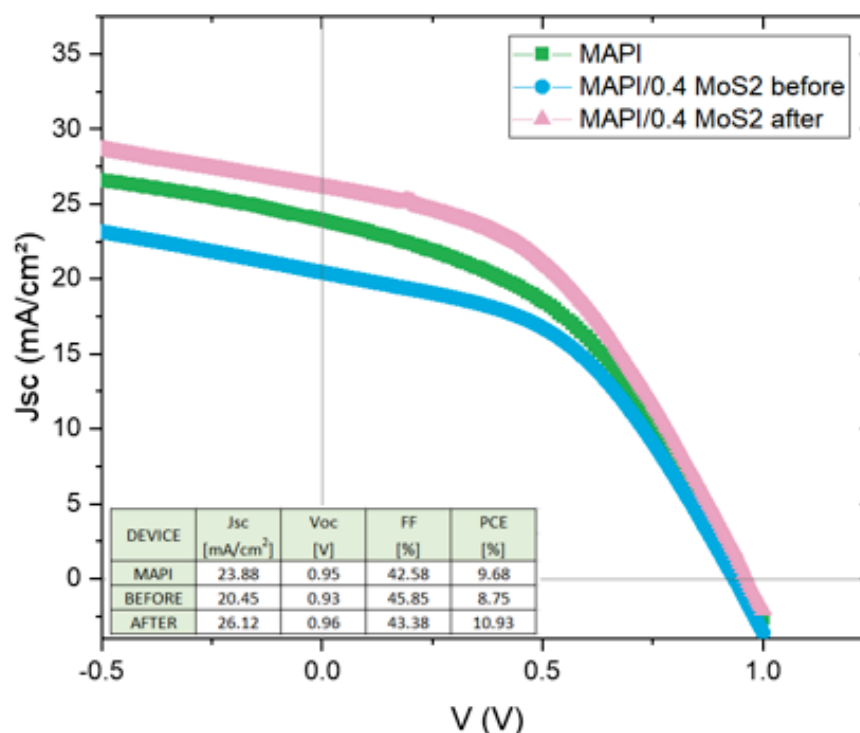


Figura 61: Desempenho da célula solar com arquitetura de dispositivo tipo-I: ITO-TiO₂-perovskite-spiro-Au. (a) As características J x V dos dispositivos campeões de cada condição.

Isso indicou que o tratamento de microplasma em MoS₂ foi eficiente para o seu propósito. Combinado com as boas propriedades de MAPI (por exemplo, longos comprimentos de difusão de portadores, altos coeficientes de absorção, recombinação não radiativa e baixa energia de ligação de éxcitons), a arquitetura tipo-I auxilia na extração aprimorada de portadores de carga de bandas largas de energia [144], como MoS₂ QDs, o que levou a uma melhoria em J_{sc}, resultando em um aumento na densidade de corrente de 26,12 mA/cm² em comparação com a densidade de corrente de 23,87 mA/cm² do dispositivo de controle.

O alto J_{sc} inicial dos dispositivos híbridos foi anteriormente atribuído a vários fatores possíveis introduzidos pelos QDs: maior qualidade cristalina do filme MAPI₃, melhor transporte de portadores e/ou um caminho de dissociação de éxcitons favorável via QDs [143]. Ambos os tipos de dispositivos indicam um aumento no fator de preenchimento (FF) e na voltagem de circuito aberto (V_{oc}), o que é significativamente perceptível para os dispositivos híbridos. O V_{oc} é semelhante para as três condições do dispositivo, mostrando uma média de 0,9 V. Um aumento no FF dos dispositivos híbridos que ultrapassou o FF dos dispositivos apenas com MAPI também é observado. Essa análise corrobora a melhor qualidade cristalina de MAPI

com a incorporação de MoS₂ QDs, como nos dispositivos híbridos, devido a taxas de recombinação mais baixas na interface entre a camada ativa e as camadas de transporte de buracos/elétrons, o FF permanece mais alto e estável. Portanto, observa-se que a contribuição inicial dos MoS₂ QDs se deve à melhor qualidade do cristal de MAPI₃ e à dissociação/extração de éxcitons favoráveis, como relatado anteriormente com a adição de outros tipos de nanocristais na estrutura de perovskita, formando um dispositivo tipo I [136], [143], [144]. Além disso, foram confeccionados os gráficos de estatística dos parâmetros de desempenho dos dispositivos produzidos. Para isso foram fabricados 10 dispositivos para cada configuração, apenas com MAPI₃ (MAI+PbI₂+MAI), MAPI₃ com 0,4 mg/ml de MoS₂ QDs antes do tratamento de microplasma e MAPI₃ com 0,4 mg/ml de MoS₂ QDs após o tratamento de microplasma (Figura 62).

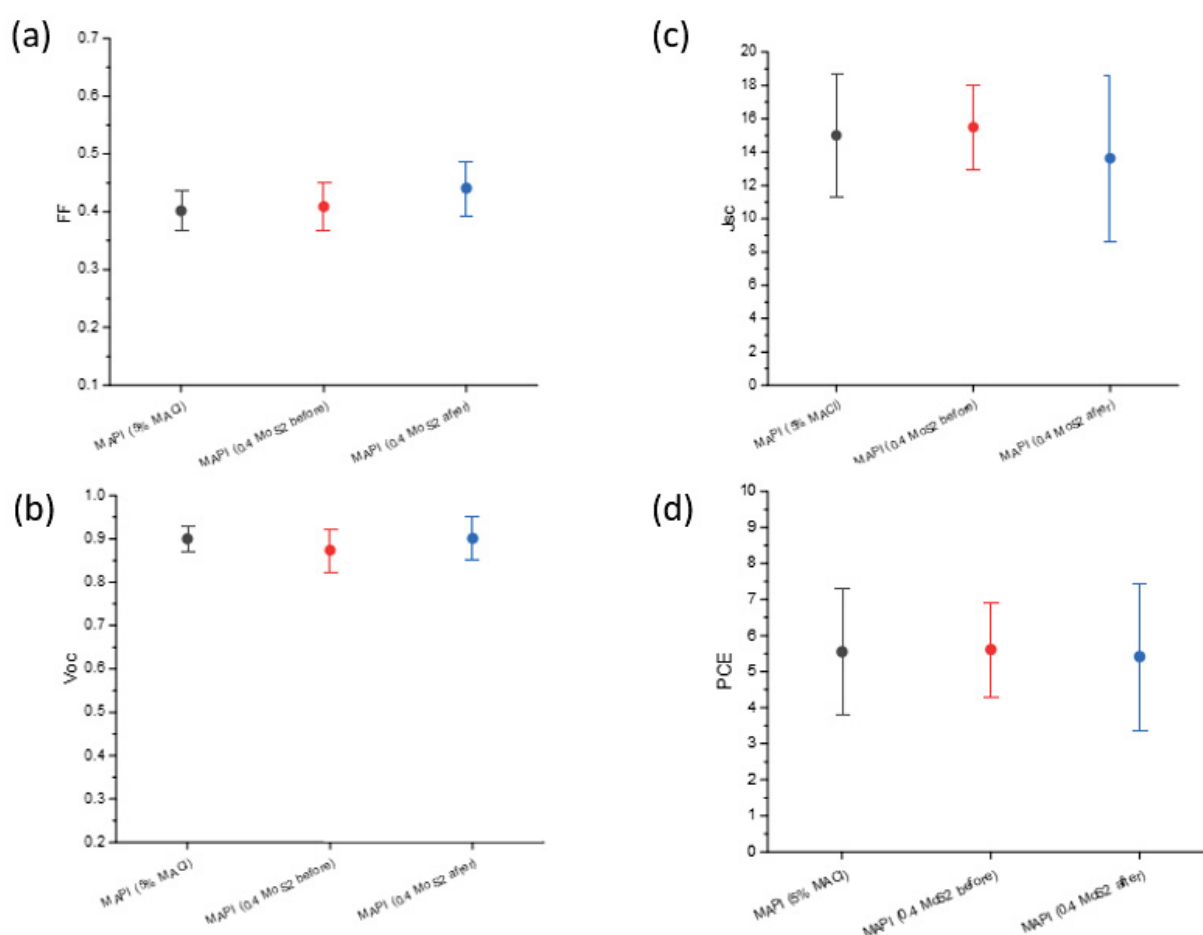


Figura 62: Estatísticas dos parâmetros de desempenho (a) fator de preenchimento – FF, (b) tensão de circuito aberto (V_{oc}), (c) densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) e (d) eficiência de conversão fotovoltaica (PCE).

Percebeu-se que, com a adição do MoS₂ QDs tratados, há um aumento do FF e do V_{oc} dos dispositivos, porém há uma maior dispersão do J_{sc} e conseqüentemente do PCE.

7.4 Conclusões

Os QDs de MoS₂ foram incorporados com sucesso ao MAPI e conseguimos alcançar o alinhamento tipo I com os dispositivos correspondentes. Os resultados destacam a possibilidade de separação e coleta de cargas com essa configuração de portadores gerados pelos QDs. O alinhamento entre a camada de MAPI e os QDs de MoS₂ pode ser ainda mais otimizado para evitar a formação de barreiras energéticas para o transporte de portadores. Esta configuração de um dispositivo tipo I é muito promissora não apenas para o par específico de MAPI-MoS₂, mas também para outros materiais que possibilitam um alinhamento adequado das bandas de energia e poderiam fornecer um caminho para células solares de QDs de alta eficiência.

8 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS

8.1 Introdução

Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos (OPVs) têm sido objeto de extensiva pesquisa por muitos anos. No entanto, para alcançar a escalabilidade econômica dos OPVs flexíveis, é imprescindível otimizar os materiais e os processos de impressão utilizados. Uma arquitetura regular de OPV é inadequada para produção em larga escala devido às etapas de processamento a vácuo necessárias principalmente para a deposição do eletrodo metálico superior. Além disso, o emprego de materiais de ânodo com alta função de trabalho (por exemplo, tinta de Ag) em arquiteturas invertidas contribui para a melhoria da estabilidade do dispositivo.[146]

Para a impressão de OPVs de arquitetura invertida de alta funcionalidade e estabilidade, é essencial otimizar diversas características, tais como morfologia superficial, espessura, rugosidade, adesão intercamadas e propriedades elétricas dos dispositivos OPV impressos. Este estudo tem como objetivo otimizar vários parâmetros que melhoram a qualidade das camadas e as propriedades elétricas de um OPV que pode ser utilizado na tecnologia impressa, com foco específico na camada transportadora de elétrons de ZnO.

Filmes finos de ZnO podem ser produzidos de maneira econômica utilizando métodos como pirólise por spray, serigrafia, deposição em banho químico, deposição eletroquímica e revestimento por *spin coating* de sol-gel. O método sol-gel é um processo sem vácuo, seguro, ecologicamente amigável, econômico, fácil e versátil. Alguns dos parâmetros essenciais na produção do ZnO pelo método sol-gel são a razão entre os precursores, a concentração e a escolha do solvente a ser utilizado. Esses parâmetros serão abordados neste estudo e na produção de dispositivos utilizando esta solução sol-gel [147]–[149].

8.2 Procedimentos Experimentais

8.2.1 Camada transportadora de elétrons de ZnO

Para a formação dos filmes finos de ZnO por sol-gel, foi utilizado, como precursor, o acetato de zinco di-hidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); como estabilizador,

a etanolamina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); e etanol, 2-metoexietanol e 2-metoexi-1-propanol como solvente. Todos os materiais utilizados são da Sigma Aldrich. A razão molar entre o acetato de zinco di-hidratado e a etanolamina e a concentração de acetato de zinco foi modificada nos testes. Todas as soluções preparadas foram agitadas a 60°C por 30 minutos e deixadas em repouso por 24 horas antes do processo de deposição. O processo sol-gel baseia-se em uma solução com os precursores (fonte de zinco e estabilizador) dispersos em um solvente. Através de um processo de hidrólise e/ou polimerização chega-se à etapa do “sol” (solução). Após isso, essa solução é depositada, nesse caso, por *spin coating*, em que há a formação do filme xerogel e por calor ocorre a gelatinação do filme e evaporação do solvente (Figura 63).

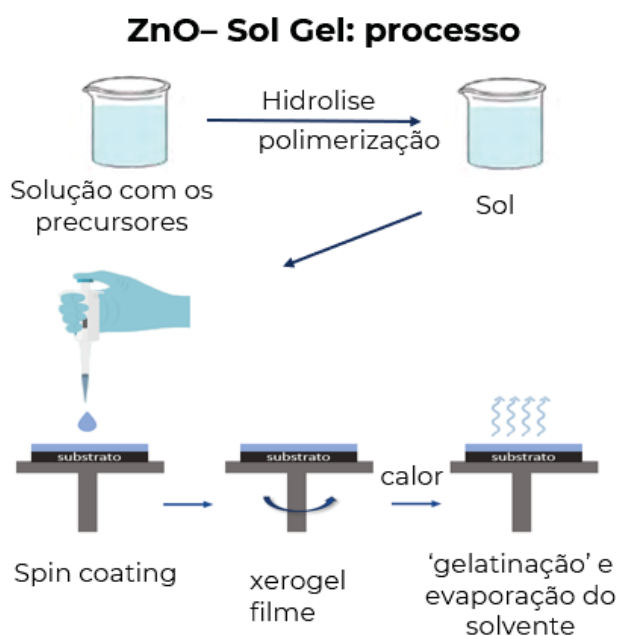


Figura 63: Esquema do processo de síntese sol-gel.

A função trabalho dos materiais foi determinada utilizando um microscópio de sonda Kelvin de varredura, o ângulo de contato e a energia superficial do filme de ZnO foram avaliadas usando um Tensiômetro Attension Theta Flex da Biolin Scientific.

8.2.2 Fabricação das células solares

Primeiramente, a solução para camada ativa foi produzida e colocada em agitação magnética de um dia para outro. As camadas são depositadas sucessivamente no mesmo dia. O protocolo de deposição de cada camada segue a

arquitetura invertida, mas a ordem de deposição obviamente não é a mesma. Cada condição experimental é testada em três substratos de ITO para permitir a comparação de 12 células fabricados nas mesmas condições (com cada substrato de ITO são produzidas 4 células de 10,5 mm² de área ativa). Os protocolos de deposição de cada camada são apresentados abaixo e foram seguidos para todos os dispositivos apresentados neste trabalho:

- A camada ETL de ZnO foi depositada a partir de um sol-gel. Em todos os testes com variações na receita do ZnO, foi utilizada essa receita a seguir como solução de referência. Para preparar a solução de ZnO de referência que será usada como ETL, 5 mL de solução de acetato de zinco di-hidratado a 0,15 M em etanol com 45 µL de etalonamina são preparados. A solução é agitada por 30 minutos a 60 °C e depois deixada em agitação à temperatura ambiente antes de ser utilizada. Os substratos vidro/ITO são lavados previamente para remover quaisquer resíduos superficiais (com solução aquosa concentrada de Hellmanex® III a ~2%, seguido de enxágues sucessivos com água, acetona, etanol e isopropanol) e tratados com UV/ozone por 15 minutos para melhorar a adesão do ZnO ao substrato. Esse tratamento aumenta a polaridade da superfície. A deposição é realizada ao ar usando um *spin coater* Karl Suss RC-8, onde o substrato é mantido por vácuo, com os seguintes parâmetros de deposição: $a = 600$ RPM/s (aceleração), $v = 2000$ RPM, $t = 60$ s, a espessura da camada foi avaliada por perfilometria. Para o ZnO sol-gel, é necessário um tratamento térmico a 180 °C por pelo menos 30 minutos para reticulação da camada.

- A solução da camada ativa é preparada no dia anterior à deposição, necessitando de agitação sob temperatura por várias horas para garantir a dissolução completa. Os materiais são pesados ao ar em frascos de vidro com uma balança de precisão (Sartorius AX224) e as soluções são feitas sob atmosfera inerte (N₂) em uma *glovebox*, usando solventes anidros de alta pureza. A solução é então depositada por *spin coating* (POLOS Spin150i), com os seguintes parâmetros de deposição: $a = 350$ RPM/s (aceleração), $v = 1100$ RPM, $t = 60$ s, seguindo um tratamento térmico de 100°C por 10 minutos. A camada ativa escolhida foi de PTQ10:Y6 em uma proporção de 1:1,2, com concentração de 20mg/mL em clorofórmio.

- A camada transportadora de buracos utilizada é de MoO₃ (trióxido de molibdênio) evaporado termicamente formando uma camada de 7nm.

- O eletrodo metálico superior é depositado por evaporação a vácuo, sendo o metal escolhido a prata (Ag) com uma espessura total da prata evaporada de 70 nm em arquitetura inversa.

- Encapsulamento: a fim de poder caracterizar as células ao ar sem risco de degradação pela atmosfera ambiente, quando necessário, elas são encapsuladas com uma cola UV (DELO-KATIOBOND LP655) e uma lamela de vidro. A cola é primeiro depositada sobre a lamela de vidro e depois sobreposta aos eletrodos. Em seguida, as amostras são irradiadas por uma lâmpada UV (DLOLUX 20 A1 Pilot DELO, $\lambda = 400$ nm) por 30 segundos para que a cola reticule ($P_{in} \sim 500$ mW/cm²).

8.3 Resultados e Discussões

Como forma de desenvolver a receita da solução sol-gel de ZnO e modificar os parâmetros de produção, foram propostas três modificações a solução de referência: a razão entre os precursores (acetato de zinco di-hidratado: etalonamina – ZAD:EA), concentração de ZnO em etanol, modificação do solvente.

Para a primeira modificação da razão entre os precursores, foram propostas as seguintes razões de ZAD:EA : 1: 0,5; 1:0,75 ; 1:1 ; 1: 1,25; 1:1,5.

Para a caracterização da função trabalho do material foi utilizada a medida de sonda Kelvin utilizando uma amostra de HOPG como referência (*Highly Ordered Pyrolytic Graphite* - Grafite Pirolítico Altamente Ordenado). Os dados para cada um dos diferentes filmes de ZnO são apresentados na Figura 64.

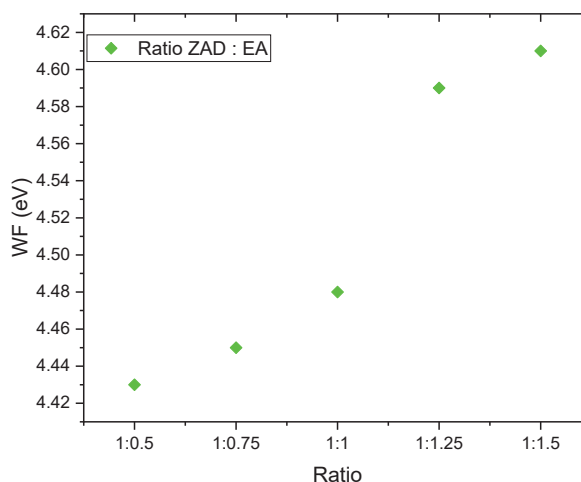


Figura 64: Função trabalho do filme de ZnO em função da variação de razão dos precursores.

Foi notado que, com o aumento da proporção de etalonamina na razão entre os precursores, ocorre um aumento da função trabalho do filme de ZnO. A estabilização do íon Zn(II), do acetato de zinco, é essencial nos processos sol-gel para a obtenção de filmes de ZnO de alta qualidade. A maioria das tintas emprega amino álcoois como estabilizadores, porém amino álcoois rígidos como $H_2N-C_6H_4-2R$ ($R = OH$ ou CH_2OH) degradam rapidamente em temperatura ambiente, inviabilizando seu uso na preparação de ZnO. Amino álcoois apresentam alta fotossensibilidade, formando radicais após irradiação UV, por isso é necessária a exposição do dispositivo a luz UV antes de realizar as medidas de caracterização fotovoltaica, e ciclando-se para gerar 1,3-oxazinas, comprometendo a estabilidade dos precursores de ZnO durante o armazenamento da tinta.

A etalonamina (EA) é o amino álcool preferido para estabilizar Zn(II), promovendo a formação de ZnO devido ao aumento do pH da solução. Entretanto, a presença de etalonamina na superfície dos filmes de ZnO pode reduzir significativamente o desempenho óptico dos dispositivos [149]–[151]. A energia livre de superfície (SFE) do filme de ZnO foi avaliada através de medida de ângulo de contato com diferentes solventes e utilizando o modelo de OWRK. Os dados para cada um dos diferentes filmes de ZnO são apresentados na Figura 65.

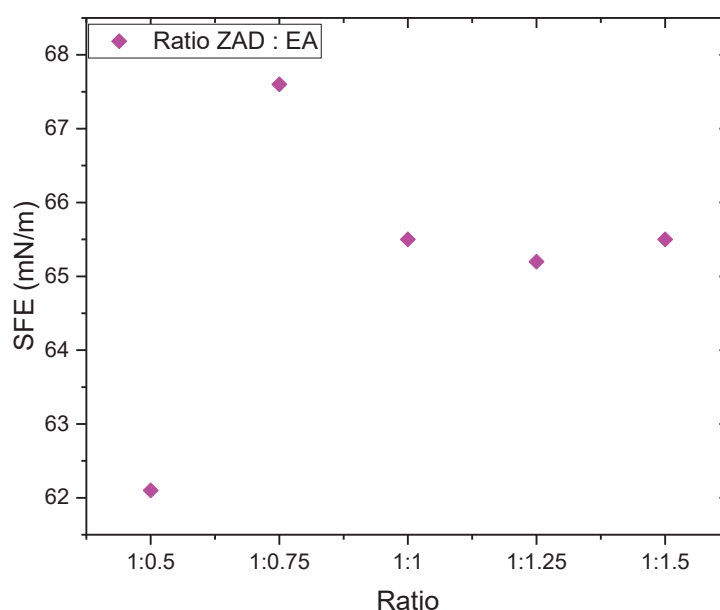


Figura 65: Energia livre de superfície (SFE) em função das diferentes razões entre os precursores.

Foi notado que, a partir da razão 1:1 entre os precursores, a SFE se manteve, apenas com a razão 1:0,75 teve um grande aumento da energia da superfície que pode estar relacionada a variação na superfície do filme.

Com os filmes produzidos com essa receita, foram confeccionados dispositivos, sendo três dispositivos de cada condição, totalizando 12 células. Os dispositivos foram produzidos seguindo a mesma condição de deposição apresentadas na seção de procedimentos experimentais, os parâmetros de performance dos dispositivos são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Parâmetros dos dispositivos produzidos com as diferentes razões entre os precursores.

	Amostra	Espessura (nm)	Voc (V)	Jsc (mA)	FF (%)	PCE (%)
Células funcionais/ Total de células →	1 : 0,5 5/12	41 ± 2	0,71 ± 0,15	24,97 ± 0,29	0,51 ± 0,07	9,34 ± 2,92
	1 : 0,75 9/12	19 ± 1	0,74 ± 0,08	25,35 ± 0,62	0,53 ± 0,10	10,13 ± 2,62
	1 : 1 6/12	58 ± 4	0,75 ± 0,12	25,04 ± 0,33	0,57 ± 0,11	11,07 ± 3,17
	1 : 1,25 10/12	24 ± 1	0,81 ± 0,01	25,45 ± 0,60	0,62 ± 0,01	12,64 ± 0,43
	1 : 1,5 11/12	31 ± 4	0,80 ± 0,01	26,08 ± 0,80	0,59 ± 0,03	12,45 ± 0,89

Observou-se que o aumento da proporção dos precursores no processo sol-gel melhora o desempenho dos dispositivos e reduz a variação na eficiência dos dispositivos fabricados sob as mesmas condições (Figura 66).

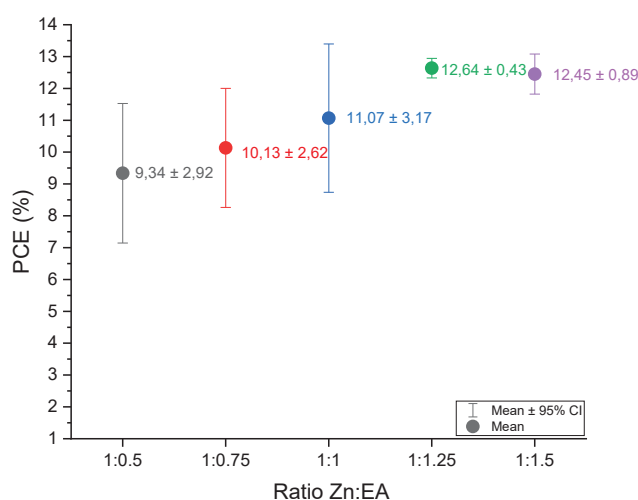


Figura 66: Variação da eficiência dos dispositivos em função das diferentes razões entre os precursores.

Essa estabilidade dos dispositivos feitos com a maior proporção de etalonamina é observada no padrão das curvas JxV dos dispositivos com melhor performance (Figura 67).

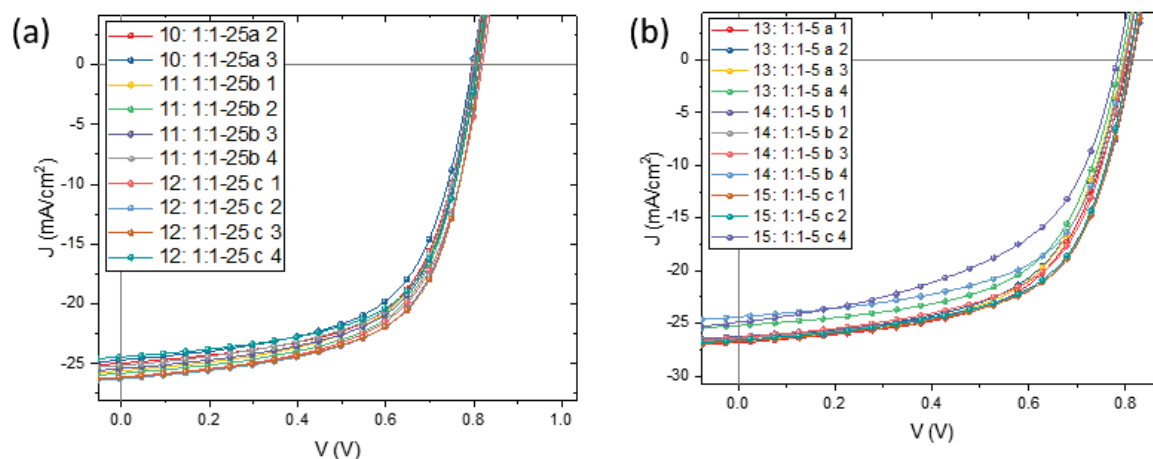


Figura 67: Curva JxV dos dispositivos com (a) Razão de ZAD:EA de 1:1,25 e (b) 1:1,5.

Também foi feita análise de eficiência quântica externa (EQE) e de estabilidade dos dispositivos, sendo colocado em uma câmara de degradação acelerada por 90 horas (Figura 68). Para essas medidas, foi feito o encapsulamento dos dispositivos.

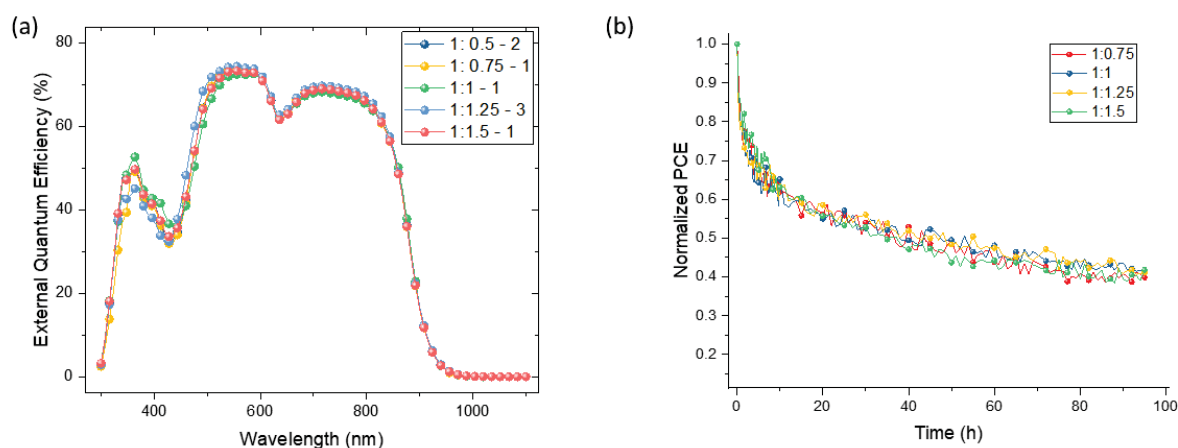


Figura 68: Medida de EQE e estabilidade dos dispositivos criados com diferentes razões entre os precursores.

Foi notado que em todas as condições manteve o mesmo padrão de resposta para os diferentes comprimentos de onda na análise de EQE, possivelmente por essa medida estar mais relacionada à qualidade da camada ativa. Com as medidas de estabilidade, notou-se que a variação da camada de ZnO não teve grande impacto na modificação do decréscimo da eficiência dos dispositivos.

Além dessa modificação de razão entre os precursores, foi modificada a concentração de ZnO em etanol. Para isso, foram propostas as seguintes concentrações molares: 0,15M; 0,45M; 0,75M. Como o filme de ZnO precisa ter uma espessura próxima a 30 nm para evitar perdas de transporte de carga, foram realizados vários testes com diferentes velocidades de deposição para ajustar a receita de acordo com as alterações na concentração da solução. Também foram escolhidas as três maiores razões de precursores. Os dados de espessura da camada, dependendo da velocidade de deposição, estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 : Variação da espessura da camada de ZnO pela velocidade de deposição

Amostra	Espessura (nm)		
	2000 rpm	3000 rpm	4000 rpm
1:1(Zn:EA)- 0,15(Zn)	20,5 ± 1,5	19,8 ± 2,1	17,6 ± 1
1:1,25(Zn:EA)- 0,15(Zn)	21 ± 1	20,4 ± 1,2	16,1 ± 0,6
1:1,5(Zn:EA)- 0,15(Zn)	18 ± 0,3	17,7 ± 0,2	18,1 ± 0,3
1:1(Zn:EA)- 0,45(Zn)	45,5 ± 2,9	36,7 ± 1,4	23,30 ± 0,88
1:1,25(Zn:EA)- 0,45(Zn)	33,4 ± 2,5	19,1 ± 0,3	19,33 ± 0,77
1:1,5(Zn:EA)- 0,45(Zn)	38,8 ± 1,4	35,9 ± 1,8	28,60 ± 0,35
1:1(Zn:EA)- 0,75(Zn)	201 ± 10	96,6 ± 3,1	59,4 ± 2
1:1,25(Zn:EA)- 0,75(Zn)	215 ± 1	120 ± 2	63,9 ± 2
1:1,5(Zn:EA)- 0,75(Zn)	219 ± 7	125 ± 1	98,8 ± 2

Considerando que todas as deposições para a maior concentração (0,75 M) obtiveram valores muito altos de espessura, essa concentração foi descartada para os próximos testes. Portanto, foi escolhida para os próximos testes a concentração de 0,15 M com velocidade de deposição de 2000 rpm e com 0,45M com velocidade de 4000 rpm. Como foi feito para a modificação anterior, foi analisada a mudança de função trabalho e energia livre de superfície para cada diferente filme de ZnO produzido (Figura 69).

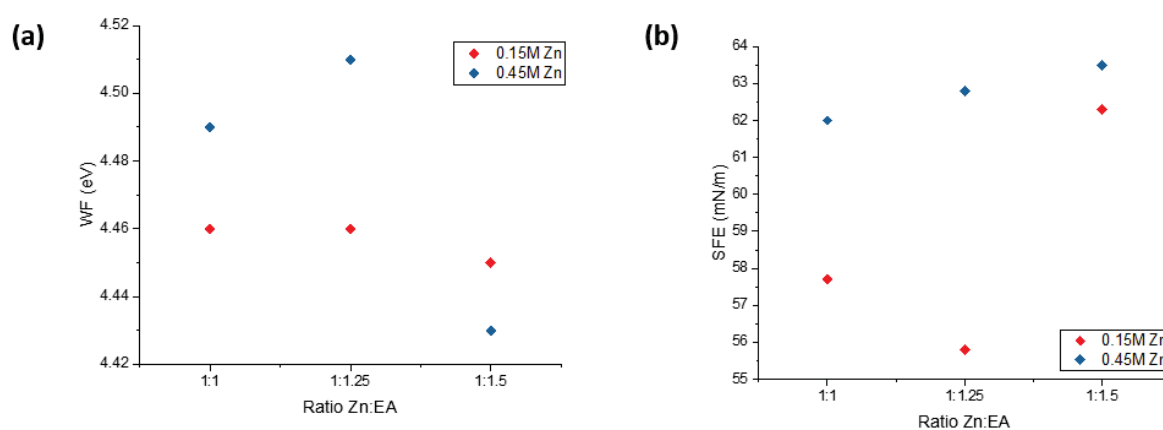


Figura 69: Função trabalho e energia livre de superfície para as diferentes condições de concentração de ZnO em etanol.

Não foi notada uma grande modificação na caracterização de energia desses filmes segundo as modificações. Com esses filmes, foram produzidos dispositivos, sendo três dispositivos de cada condição, totalizando 12 células. Os dispositivos foram produzidos seguindo a mesma condição de deposição apresentadas na seção de procedimentos experimentais, os parâmetros de performance dos dispositivos são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Parâmetros dos dispositivos com diferentes condições de concentração de ZnO em etanol.

Sample	Voc (V)	Jsc (mA)	FF (%)	PCE (%)
1:1(Zn:EA)-0,15(Zn) 10/12	0,81 ± 0,02	23,14 ± 1,82	0,59 ± 0,06	11,00 ± 1,40
1:1,25(Zn:EA)-0,15(Zn) 12/12	0,81 ± 0,01	23,52 ± 0,59	0,59 ± 0,02	11,25 ± 0,65
1:1,5(Zn:EA)-0,15(Zn) 7/12	0,81 ± 0,01	23,52 ± 1,14	0,59 ± 0,03	11,31 ± 1,02
1:1(Zn:EA)-0,45(Zn) 7/12	0,81 ± 0,01	22,76 ± 0,50	0,57 ± 0,03	10,45 ± 0,83
1:1,25(Zn:EA)-0,45(Zn) 3/12	0,79 ± 0,01	23,35 ± 0,22	0,53 ± 0,04	9,67 ± 0,90
1:1,5(Zn:EA)-0,45(Zn) 7/12	0,81 ± 0,01	23,58 ± 0,92	0,57 ± 0,03	10,86 ± 0,47

Foi notado que, com o aumento da concentração de ZnO, aumentou a dispersão dos resultados de performance dos dispositivos, o que é apresentado na Figura 70. E novamente é notado que os dispositivos com a razão 1:1,25 e com a concentração de 0,15M de ZnO em etanol apresentou menor dispersão de performance entre as células, o que é visto na curva JxV deste dispositivo (Figura 71).

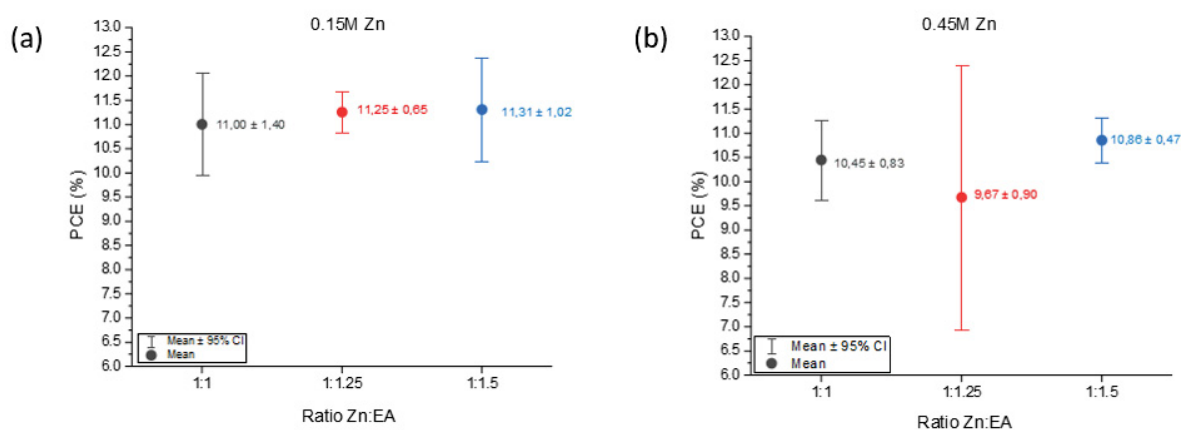


Figura 70: Variação da performance de eficiência dos dispositivos com diferentes condições de concentração molar de ZnO em etanol de (a) 0,15 M e (b) 0,45 M.

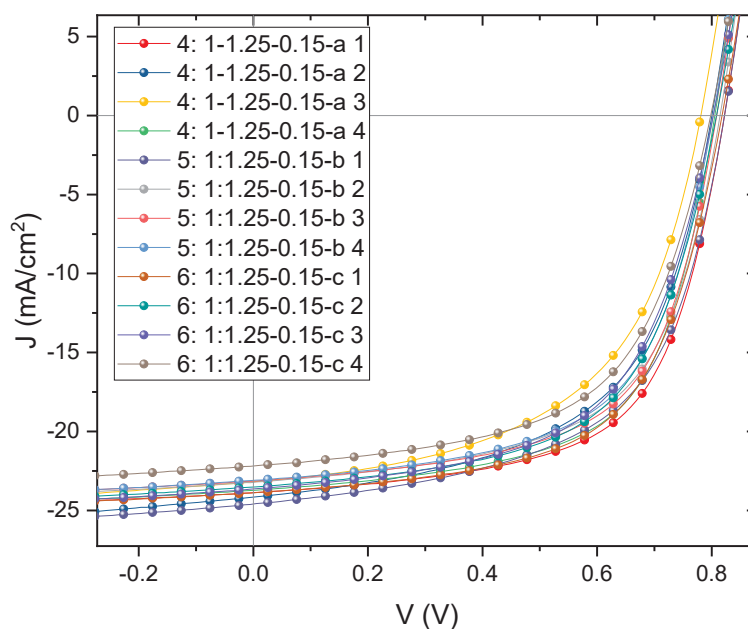


Figura 71: Curva JxV dos dispositivos feitos com a razão 1:1,25 e com a concentração de 0,15M de ZnO em etanol.

Além disso foi feita a caracterização de EQE para esses dispositivos e não foram observadas grandes variações dependendo da modificação de concentração (Figura 72).

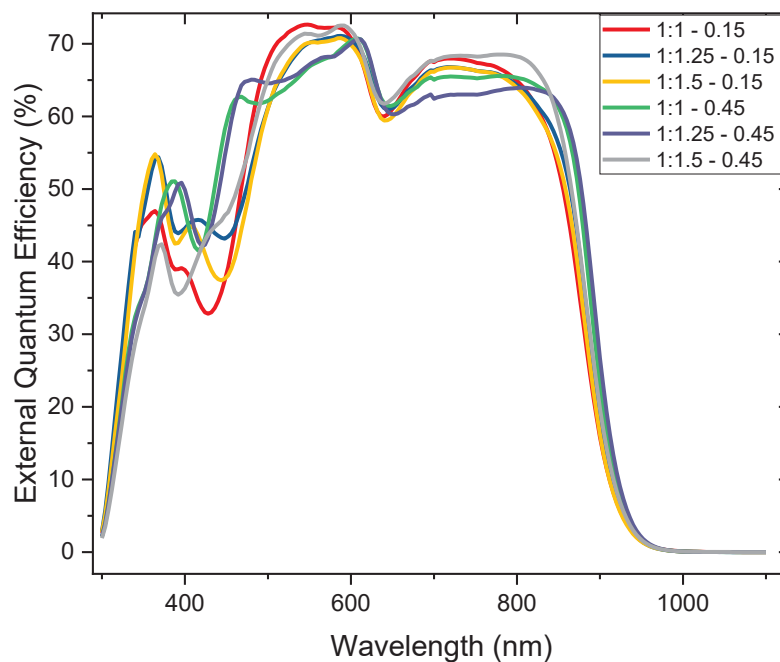


Figura 72: EQE dos dispositivos feitos com diferentes condições de concentração de ZnO em etanol.

A seguinte modificação escolhida foi a modificação do solvente utilizado na produção da solução sol-gel, foram escolhidos dois solventes o 2-metoexietanol e 1-metoexi-2-propanol. O solvente 2-metoexietanol foi escolhido para o teste por ser muito usado na produção do ZnO através do processo sol-gel e promover uma boa formação de ZnO e bons resultados de dispositivos. Porém, esse solvente é altamente tóxico, devido a isso foi escolhido o solvente com estrutura química similar, o 1-metoexi-2-propanol. Inicialmente, foi escolhido fazer a síntese, deposição e tratamento térmico do filme produzido com o 2-metoexietanol dentro da glove box, devido a sua toxicidade. No entanto, os dispositivos não funcionaram, provavelmente por conta da baixa concentração de moléculas de água e oxigênio no ambiente de produção, elementos essenciais para a formação de ZnO no processo sol-gel [147].

Portanto, foram refeitos os testes de deposição da camada de ZnO, com os dois solventes escolhidos e o sol-gel de referência, fora do ambiente da *glove box* (Figura 73). Os parâmetros obtidos para esses testes estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Parâmetros dos dispositivos feitos com diferentes solventes

Sample	Voc (V)	Jsc (mA)	FF (%)	PCE (%)
0,15M – toxic solvent (out Gb) 11/12	0,81 ± 0,01	21,01 ± 0,31	0,58 ± 0,03	9,85 ± 0,43
0,15M – toxic solvent (in Gb) ?/12	0,56 ± 0,24	0,12 ± 0,08	–	–
0,15M – nontoxic solvent 7/12	0,80 ± 0,01	20,46 ± 0,84	0,58 ± 0,04	9,44 ± 0,45
ZnO sol gel ref. 8/12	0,81 ± 0,01	19,94 ± 0,70	0,58 ± 0,05	9,24 ± 0,65

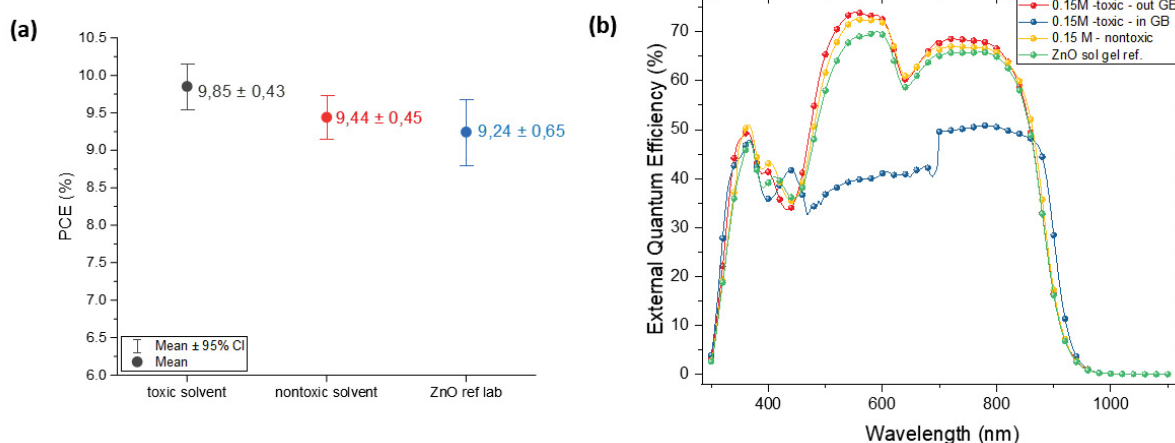


Figura 73: Eficiência dos dispositivos feitos com diferentes solventes e medida de EQE.

Com esses testes, foi notado que com a modificação do solvente, as respostas dos dispositivos foram similares, independente do solvente escolhido. Esse indicio é um indicativo de que a mudança de solvente é possível e a utilização de um solvente menos tóxico e que não é muito comum de ser utilizado no processo sol-gel do ZnO, o 1-metoexi-2-propanol, é uma opção viável. Porém, são necessários mais testes de deposição e produção de dispositivos.

8.4 Conclusões

A produção de filmes de ZnO utilizando o método sol-gel é significativamente influenciada por diversos parâmetros. Primeiramente, a razão entre os precursores desempenha um papel importante, uma vez que ela afeta diretamente a formação e a qualidade do sol-gel de ZnO. Ajustes precisos nessa proporção são necessários para garantir uma reação completa e a obtenção de um sol com propriedades ideais para

deposição. Em segundo lugar, a concentração de ZnO no solvente é crucial para a formação de filmes uniformes e de alta qualidade.

Por fim, a atmosfera na qual o filme de ZnO é formado (seja ar ou N₂) influencia significativamente a qualidade do filme, variando com o tipo de solvente utilizado. Atmosferas diferentes podem alterar a taxa de evaporação do solvente e a taxa de hidrólise dos precursores, impactando a morfologia e a cristalização do ZnO.

Assim, a otimização desses três parâmetros – a razão entre precursores, a concentração de ZnO no solvente e a atmosfera de formação – é fundamental para a produção de filmes de ZnO com propriedades desejáveis, tanto em termos de estrutura quanto de desempenho funcional.

9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando os objetivos traçados neste estudo de desenvolver técnicas eficientes e economicamente viáveis para a fabricação em larga escala de dispositivos eletrônicos, sensores e células fotovoltaicas, utilizando tratamento por plasma de pressão atmosférica e o método de *slot-die* para deposição de materiais, as conclusões alcançadas oferecem uma visão abrangente das possibilidades e avanços obtidos.

Primeiramente, nossos resultados indicam que mesmo com tempos de tratamento reduzidos por plasma de pressão atmosférica, já é possível observar modificações significativas nos níveis de energia, o que é um marco importante para a eficiência e a viabilidade econômica do processo. Além disso, a constatação de uma melhoria na molhabilidade da superfície e uma pequena recuperação hidrofóbica, mesmo após vários dias de tratamento, reforça a robustez e a eficácia do método empregado, sendo uma possibilidade para a deposição de soluções aquosas, o que é interessante no ponto de vista ecológico na redução de utilização de solventes tóxicos.

Outra contribuição significativa deste estudo está relacionada à deposição de filmes finos compostos por ZnO, PEDOT:PSS e suas combinações por meio do método de *slot-die*. Os resultados obtidos destacam a eficácia desse processo na produção de sensores de gás de metanol com desempenho excepcional.

Adicionalmente, a utilização do processamento por microplasma demonstrou ser uma técnica promissora, oferecendo uma abordagem de baixo custo e escalável para uma ampla gama de materiais orgânicos e inorgânicos. Os resultados obtidos com os MoS₂ QDs tratados com microplasma sugerem estabilidade e modificações significativas nos níveis energéticos do material, ampliando suas possibilidades de aplicação em dispositivos fotovoltaicos e eletrônicos. Por fim, a incorporação bem-sucedida dos MoS₂ QDs ao MAPI, resultando em um alinhamento de energia do tipo I nos dispositivos fotovoltaicos de perovskita, abre novas perspectivas para o desenvolvimento de células solares eficientes.

A produção de filmes de ZnO pelo método sol-gel foi estudada, enquanto uma forma econômica de produzir essa camada em dispositivos OSC, sendo que esse processo é influenciado por três parâmetros principais: a razão entre precursores, a concentração de ZnO no solvente e a atmosfera de formação. Ajustes precisos na

razão entre precursores garantem a formação adequada do sol-gel, enquanto a concentração de ZnO no solvente deve ser otimizada para obter filmes uniformes e de alta qualidade. Além disso, a atmosfera (ar ou N₂) utilizada durante a formação do filme influencia a morfologia e a cristalização do ZnO, variando com o tipo de solvente empregado. Portanto, a otimização desses fatores é essencial para obter filmes de ZnO com as propriedades desejáveis.

Em suma, este estudo oferece contribuições significativas para o avanço da fabricação de dispositivos eletrônicos, sensores e células fotovoltaicas, destacando a importância de abordagens inovadoras e eficientes para atender às demandas crescentes por tecnologias mais acessíveis e sustentáveis.

REFERÊNCIAS

- [1] K. Calvin *et al.*, “IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland,,” Jul. 2023. doi: 10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.
- [2] A. Gabriella *et al.*, “Organic photovoltaic panels for bus rapid transit stations in Curitiba-a viability study,” 2019, doi: 10.18086/swc.2019.15.04.
- [3] L. G. Fernandes and A. M. Grimm, “ENSO Modulation of Global MJO and Its Impacts on South America,” *J. Clim.*, vol. 36, no. 22, pp. 7715–7738, Nov. 2023, doi: 10.1175/JCLI-D-22-0781.1.
- [4] E. Russo and D. I. V. Domeisen, “Increasing Intensity of Extreme Heatwaves: The Crucial Role of Metrics,” *Geophys. Res. Lett.*, vol. 50, no. 14, Jul. 2023, doi: 10.1029/2023GL103540.
- [5] United Nations Framework Convention on Climate Change, *YEARBOOK OF GLOBAL CLIMATE ACTION 2023 MARRAKECH PARTNERSHIP FOR GLOBAL CLIMATE ACTION Global Climate Action Global*. UNFCCC, 2023.
- [6] National Renewable Energy Laboratory, “Best Research-Cell Efficiencies,” 2024. [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.pdf>.
- [7] D. W. Atchike, Z. Zhenyu, T. Ali, G. Weishang, and G. Jabeen, “Towards sustainable energy: Factors affecting solar power system adoption by small and medium-sized businesses,” *Front. Environ. Sci.*, vol. 10, Jul. 2022, doi: 10.3389/fenvs.2022.967284.
- [8] D. Mariotti, T. Belmonte, J. Benedikt, T. Velusamy, G. Jain, and V. Švrček, “Low-Temperature Atmospheric Pressure Plasma Processes for ‘Green’ Third Generation Photovoltaics,” *Plasma Processes and Polymers*, vol. 13, no. 1. Wiley-VCH Verlag, pp. 70–90, Jan. 01, 2016, doi: 10.1002/ppap.201500187.
- [9] M. J. Nicol *et al.*, “Antibacterial effects of low-temperature plasma generated by atmospheric-pressure plasma jet are mediated by reactive oxygen species,” *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, p. 3066, Feb. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-59652-6.
- [10] M. Domonkos, P. Tichá, J. Trejbal, and P. Demo, “Applications of Cold

- Atmospheric Pressure Plasma Technology in Medicine, Agriculture and Food Industry,” *Appl. Sci.*, vol. 11, no. 11, p. 4809, May 2021, doi: 10.3390/app11114809.
- [11] X. Lu, D. Liu, Y. Xian, L. Nie, Y. Cao, and G. He, “Cold atmospheric-pressure air plasma jet: Physics and opportunities,” *Phys. Plasmas*, vol. 28, no. 10, 2021, doi: 10.1063/5.0067478.
- [12] A. P. Harvey, I. A. Mohammed, U. Dahiru, and K. Zhang, “Opportunities for process intensification using non-thermal plasmas,” *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 41, p. 100930, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.coche.2023.100930.
- [13] W. Chiang, D. Mariotti, R. M. Sankaran, J. G. Eden, and K. (Ken) Ostrikov, “Microplasmas for Advanced Materials and Devices,” *Adv. Mater.*, vol. 32, no. 18, May 2020, doi: 10.1002/adma.201905508.
- [14] M. Fievez, “Slot-die coating of hybrid perovskite : material study and integration into photovoltaic devices,” Nanyang Technological University, 2021.
- [15] L. Meng, W. Wang, B. Xu, J. Qin, K. Zhang, and H. Liu, “Solution-Processed Flexible Transparent Electrodes for Printable Electronics,” *ACS Nano*, vol. 17, no. 5, pp. 4180–4192, Mar. 2023, doi: 10.1021/acsnano.2c10999.
- [16] S. G. . Clayden, Jonathan; Greeves, Nick;Warren, *Organic chemistry*, 2nd ed. New York, NY: Oxford University Press, 2013.
- [17] P. Atkins and J. de Paula, *Physical Chemistry*, Eighth. New York, NY: W. H. Freeman and Company, 2006.
- [18] R. J. Carey, Francis A. ; Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*. Boston, MA: Springer US, 2007.
- [19] D. A. Valverde-Chávez *et al.*, “Intrinsic femtosecond charge generation dynamics in single crystal CH₃NH₃PbI₃,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 12, pp. 3700–3707, 2015, doi: 10.1039/C5EE02503F.
- [20] K. K. Chauhan *et al.*, “Long Carrier Diffusion Length and Slow Hot Carrier Cooling in Thin Film Mixed Halide Perovskite,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 10, no. 3, pp. 803–810, May 2020, doi: 10.1109/JPHOTOV.2020.2976032.
- [21] A. Miyata *et al.*, “Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic–inorganic tri-halide perovskites,” *Nat. Phys.*, vol. 11, no. 7, pp. 582–587, Jul. 2015, doi: 10.1038/nphys3357.
- [22] V. D’Innocenzo *et al.*, “Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites,” *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 1, p. 3586, Apr. 2014, doi:

- 10.1038/ncomms4586.
- [23] J.-P. Correa-Baena *et al.*, “Identifying and suppressing interfacial recombination to achieve high open-circuit voltage in perovskite solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 5, pp. 1207–1212, 2017, doi: 10.1039/C7EE00421D.
- [24] X. Xu *et al.*, “Large-Area Periodic Organic–Inorganic Hybrid Perovskite Nanopyramid Arrays for High-Performance Photodetector and Image Sensor Applications,” *ACS Mater. Lett.*, vol. 3, no. 8, pp. 1189–1196, Aug. 2021, doi: 10.1021/acsmaterialslett.1c00298.
- [25] M. V. Kovalenko, L. Protesescu, and M. I. Bodnarchuk, “Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals,” *Science (80-.)*, vol. 358, no. 6364, pp. 745–750, 2017, doi: 10.1126/science.aam7093.
- [26] M. S. Alvar, “DEVICE PHYSICS OF PEROVSKITE SOLAR CELLS,” MAX-PLANCK INSTITUTE FOR POLYMER RESEARCH, 2020.
- [27] B. Lee, T. Hwang, S. Lee, B. Shin, and B. Park, “Microstructural Evolution of Hybrid Perovskites Promoted by Chlorine and its Impact on the Performance of Solar Cell,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, p. 4803, Mar. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-41328-5.
- [28] R. García-Rodríguez, D. Ferdani, S. Pering, P. J. Baker, and P. J. Cameron, “Influence of bromide content on iodide migration in inverted MAPb(I_{1-x}Br_x)₃ perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 39, pp. 22604–22614, 2019, doi: 10.1039/C9TA08848B.
- [29] T. Oku, “Crystal structures of perovskite halide compounds used for solar cells,” *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 59, no. 1, pp. 264–305, Jan. 2020, doi: 10.1515/rams-2020-0015.
- [30] X. Li, “Development of highly efficient organic and perovskite solar cells,” Nanyang Technological University, 2018.
- [31] R. F. Kahwaji, S. T. Thornton, B. Smith, and G. I. Koleilat, “Dimensionality engineering of metal halide perovskites,” *Front. Optoelectron.*, vol. 13, no. 3, pp. 196–224, Sep. 2020, doi: 10.1007/s12200-020-1039-6.
- [32] L. Shi, C. K. Lee, and A. P. Willard, “The Enhancement of Interfacial Exciton Dissociation by Energetic Disorder Is a Nonequilibrium Effect,” *ACS Cent. Sci.*, vol. 3, no. 12, pp. 1262–1270, Dec. 2017, doi: 10.1021/acscentsci.7b00404.
- [33] Wolfgang Brütting; Chihaya Adachi, *Physics of Organic Semiconductors*, 2nd ed. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012.

- [34] N. F. Mott, "Conduction in polar crystals. II. The conduction band and ultra-violet absorption of alkali-halide crystals," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 34, p. 500, 1938, doi: 10.1039/tf9383400500.
- [35] G. H. Wannier, "The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals," *Phys. Rev.*, vol. 52, no. 3, pp. 191–197, Aug. 1937, doi: 10.1103/PhysRev.52.191.
- [36] J. Frenkel, "Some Remarks on the Theory of the Photoelectric Effect," *Phys. Rev.*, vol. 38, no. 2, pp. 309–320, Jul. 1931, doi: 10.1103/PhysRev.38.309.
- [37] Sheng S. Li, *Semiconductor Physical Electronics*, 2nd ed. New York, NY: Springer NY, 2010.
- [38] M. Wang, J. Duan, X. Yang, Y. Wang, Y. Duan, and Q. Tang, "Interfacial electric field enhanced charge density for robust triboelectric nanogenerators by tailoring metal/perovskite Schottky junction," *Nano Energy*, vol. 73, p. 104747, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.104747.
- [39] P. Auger, "Sur les rayons β ; secondaires produits dans un gaz par des rayons X," *C.R.A.S.*, vol. 177, pp. 169–171, 1923.
- [40] R. N. Hall, "Electron-Hole Recombination in Germanium," *Phys. Rev.*, vol. 87, no. 2, pp. 387–387, Jul. 1952, doi: 10.1103/PhysRev.87.387.
- [41] G. M. Koeb, "Estudo da degradação de células solares orgânicas a partir de ajustes teóricos de medidas JxV no escuro," Universidade Federal do Paraná, 2022.
- [42] M. EISING, "MODELO DE INTERAÇÃO EM DISPOSITIVOS SENSORES DE GASES BASEADOS EM NANOMATERIAIS DE CARBONO E POLIANILINA," Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.
- [43] G. K. Rajahmundry, C. Garlapati, P. S. Kumar, R. S. Alwi, and D. V. N. Vo, "Statistical analysis of adsorption isotherm models and its appropriate selection," *Chemosphere*, vol. 276, p. 130176, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.130176.
- [44] F. Huber, J. Berwanger, S. Polesya, S. Mankovsky, H. Ebert, and F. J. Giessibl, "Chemical bond formation showing a transition from physisorption to chemisorption," *Science (80-.)*, vol. 366, no. 6462, pp. 235–238, Oct. 2019, doi: 10.1126/science.aay3444.
- [45] M. Burhan, F. H. Akhtar, Q. Chen, M. W. Shahzad, D. Ybyraiykul, and K. C. Ng, "A Universal Mathematical Methodology in Characterization of Materials for

- Tailored Design of Porous Surfaces,” *Front. Chem.*, vol. 8, Jan. 2021, doi: 10.3389/fchem.2020.601132.
- [46] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, Oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [47] K. S. W. Sing, “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, Jan. 1985, doi: 10.1351/pac198557040603.
- [48] C. Zheng, X. Yang, M. Li, and S. Bai, “Bridging the Adsorption Data and Adsorption Process by Introducing a Polynomial Structure To Accurately Describe IUPAC Isotherms, Stepwise Isotherms, and Stepwise Breakthrough Curves,” *Langmuir*, vol. 40, no. 8, pp. 4132–4141, Feb. 2024, doi: 10.1021/acs.langmuir.3c03075.
- [49] I. Langmuir, “THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS.,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 38, no. 11, pp. 2221–2295, Nov. 1916, doi: 10.1021/ja02268a002.
- [50] I. Langmuir, “THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM.,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, Sep. 1918, doi: 10.1021/ja02242a004.
- [51] H. Freundlich, “Of the adsorption of gases. Section II. Kinetics and energetics of gas adsorption. Introductory paper to section II,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 28, p. 195, 1932, doi: 10.1039/TF9322800195.
- [52] J. Xuan *et al.*, “Low-temperature operating ZnO-based NO₂ sensors: a review,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 65, pp. 39786–39807, 2020, doi: 10.1039/D0RA07328H.
- [53] Ü. Özgür *et al.*, “A comprehensive review of ZnO materials and devices,” *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 4. American Institute of PhysicsAIP, pp. 1–103, Aug. 15, 2005, doi: 10.1063/1.1992666.
- [54] Q. L. Lin, G. P. Li, N. N. Xu, H. Liu, D. J. E, and C. L. Wang, “A first-principles study on magnetic properties of the intrinsic defects in wurtzite ZnO,” *J. Chem. Phys.*, vol. 150, no. 9, Mar. 2019, doi: 10.1063/1.5063953.
- [55] C.-Y. Tsay, S.-T. Chen, and H.-M. Tsai, “Tailoring of the Structural, Optical, and Electrical Characteristics of Sol-Gel-Derived Magnesium-Zinc-Oxide Wide-

- Bandgap Semiconductor Thin Films via Gallium Doping,” *Materials (Basel)*., vol. 16, no. 19, p. 6389, Sep. 2023, doi: 10.3390/ma16196389.
- [56] C. Bohórquez, H. Bakkali, J. J. Delgado, E. Blanco, M. Herrera, and M. Domínguez, “Spectroscopic Ellipsometry Study on Tuning the Electrical and Optical Properties of Zr-Doped ZnO Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition,” *ACS Appl. Electron. Mater.*, vol. 4, no. 3, pp. 925–935, Mar. 2022, doi: 10.1021/acsaelm.1c01026.
- [57] Y. Guo and J. Li, “MoS₂ quantum dots: synthesis, properties and biological applications,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 109, p. 110511, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.msec.2019.110511.
- [58] V. Yadav, S. Roy, P. Singh, Z. Khan, and A. Jaiswal, “2D MoS₂-Based Nanomaterials for Therapeutic, Bioimaging, and Biosensing Applications,” *Small*, vol. 15, no. 1, Jan. 2019, doi: 10.1002/smll.201803706.
- [59] J. Benson, M. Li, S. Wang, P. Wang, and P. Papakonstantinou, “Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction on Edges of a Few Layer Molybdenum Disulfide Nanodots,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 25, pp. 14113–14122, Jul. 2015, doi: 10.1021/acsmi.5b03399.
- [60] D. B. Sulas-Kern, E. M. Miller, and J. L. Blackburn, “Photoinduced charge transfer in transition metal dichalcogenide heterojunctions – towards next generation energy technologies,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 13, no. 9, pp. 2684–2740, 2020, doi: 10.1039/D0EE01370F.
- [61] Z. Luo *et al.*, “Enhancing the Efficiency of Perovskite Solar Cells through Interface Engineering with MoS₂ Quantum Dots,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 17, p. 3079, Sep. 2022, doi: 10.3390/nano12173079.
- [62] Z. Zhang *et al.*, “Size-tunable MoS₂ nanosheets for controlling the crystal morphology and residual stress in sequentially deposited perovskite solar cells with over 22.5% efficiency,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 10, no. 7, pp. 3605–3617, 2022, doi: 10.1039/D1TA10314H.
- [63] Albert E. Beguin, “Method of Coating Strip Material,” 2,681,294, 1954.
- [64] Y. Shen *et al.*, “In Situ Absorption Characterization Guided Slot-Die-Coated High-Performance Large-Area Flexible Organic Solar Cells and Modules,” *Adv. Mater.*, vol. 35, no. 10, Mar. 2023, doi: 10.1002/adma.202209030.
- [65] Y. Rong *et al.*, “Toward Industrial-Scale Production of Perovskite Solar Cells: Screen Printing, Slot-Die Coating, and Emerging Techniques,” *J. Phys. Chem.*

- Lett.*, vol. 9, no. 10, pp. 2707–2713, May 2018, doi: 10.1021/acs.jpcllett.8b00912.
- [66] F. C. Krebs, “Polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods: Knife-over-edge coating, slot-die coating and screen printing,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 4, pp. 465–475, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.solmat.2008.12.012.
- [67] X. Ding, J. Liu, and T. A. L. Harris, “A review of the operating limits in slot die coating processes,” *AIChE J.*, vol. 62, no. 7, pp. 2508–2524, Jul. 2016, doi: 10.1002/aic.15268.
- [68] E. B. Creel *et al.*, “Slot-die-coating operability windows for polymer electrolyte membrane fuel cell cathode catalyst layers,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 610, pp. 474–485, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2021.11.047.
- [69] M. Lyon and S. L. Rolston, “Ultracold neutral plasmas,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 80, no. 1, p. 017001, Jan. 2017, doi: 10.1088/0034-4885/80/1/017001.
- [70] D. Vinga Szabó and S. Schlabach, “Microwave Plasma Synthesis of Materials- From Physics and Chemistry to Nanoparticles: A Materials Scientist’s Viewpoint,” *Inorganics*, vol. 2, pp. 468–507, 2014, doi: 10.3390/inorganics2030468.
- [71] S. P. Townsend, John Sealy Edward and MacCallum, “Ionisation by collision in monatomic gases,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character*, vol. 124, no. 795, pp. 533–545, Jul. 1929, doi: 10.1098/rspa.1929.0136.
- [72] L. B. Loeb and J. M. Meek, “The Mechanism of Spark Discharge in Air at Atmospheric Pressure. I,” *J. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 6, pp. 438–447, Jun. 1940, doi: 10.1063/1.1712792.
- [73] B. Chapman, *Glow Discharge Processes: pattering and Plasma Etching*, 1st ed. New York, NY: John Wiley and Sons Inc, 1980.
- [74] S. F. Brunatto, R. P. Cardoso, and A. N. Klein, “Application of Direct Current Plasma Sintering Process in Powder Metallurgy,” in *Powder Metallurgy - Fundamentals and Case Studies*, InTech, 2017.
- [75] J. J. Shi and M. G. Kong, “Cathode fall characteristics in a dc atmospheric pressure glow discharge,” *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 9, pp. 5504–5513, Nov. 2003, doi: 10.1063/1.1615296.
- [76] P. J. Bruggeman, F. Iza, and R. Brandenburg, “Foundations of atmospheric pressure non-equilibrium plasmas,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 26, no.

- 12, p. 123002, Nov. 2017, doi: 10.1088/1361-6595/aa97af.
- [77] R. Crompton, M. Elford, and R. Jory, "The Momentum Transfer Cross Section for Electrons in Helium," *Aust. J. Phys.*, vol. 20, no. 4, p. 369, 1967, doi: 10.1071/PH670369.
- [78] B. van der Sijde and J. A. M. van der Mullen, "Temperature determination in non-LTE plasmas," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 44, no. 1, pp. 39–46, Jul. 1990, doi: 10.1016/0022-4073(90)90079-L.
- [79] M. I. Boulos, P. Fauchais, and E. Pfender, *Thermal Plasmas*, 1st ed. Boston, MA: Springer New York, NY, 1994.
- [80] K. N. Kim, S. M. Lee, A. Mishra, and G. Y. Yeom, "Atmospheric pressure plasmas for surface modification of flexible and printed electronic devices: A review," *Thin Solid Films*, vol. 598. Elsevier B.V., pp. 315–334, Jan. 01, 2016, doi: 10.1016/j.tsf.2015.05.035.
- [81] Stefan Janz, "Amorphous Silicon Carbide for Photovoltaic Applications," Universität Konstanz Fakultät für Physik, 2006.
- [82] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. Wiley, 2005.
- [83] A. Vesel, R. Zaplotnik, G. Primc, and M. Mozetič, "Evolution of the Surface Wettability of PET Polymer upon Treatment with an Atmospheric-Pressure Plasma Jet," *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 1, p. 87, Jan. 2020, doi: 10.3390/polym12010087.
- [84] M. Kaliva and M. Vamvakaki, "Nanomaterials characterization," in *Polymer Science and Nanotechnology*, Elsevier, 2020, pp. 401–433.
- [85] D. K. Owens and R. C. Wendt, "Estimation of the surface free energy of polymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 13, no. 8, pp. 1741–1747, Aug. 1969, doi: 10.1002/APP.1969.070130815.
- [86] D. H. Kaelble, "Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids," *J. Adhes.*, vol. 2, no. 2, pp. 66–81, Apr. 1970, doi: 10.1080/0021846708544582.
- [87] A. A. Serkov, H. V. Snelling, S. Heusing, and T. M. Amaral, "Laser sintering of gravure printed indium tin oxide films on polyethylene terephthalate for flexible electronics," *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, p. 1773, Feb. 2019, doi: 10.1038/s41598-018-38043-y.
- [88] R. Zhang *et al.*, "First-principles insights into the C 6 N 7 monolayer as a highly efficient sensor and scavenger for the detection of selective volatile organic

- compounds,” *RSC Adv.*, vol. 13, no. 41, pp. 28703–28712, 2023, doi: 10.1039/D3RA05573F.
- [89] Z. Mohammed, S. Jeelani, and V. K. Rangari, “Effect of Low-Temperature Plasma Treatment on Starch-Based Biochar and Its Reinforcement for Three-Dimensional Printed Polypropylene Biocomposites,” *ACS Omega*, vol. 7, no. 44, pp. 39636–39647, Nov. 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c02372.
- [90] E. Bîrleanu, I. Mihăilă, I. Topală, C. Borcia, and G. Borcia, “Adhesion Properties and Stability of Non-Polar Polymers Treated by Air Atmospheric-Pressure Plasma,” *Polymers (Basel)*, vol. 15, no. 11, p. 2443, May 2023, doi: 10.3390/polym15112443.
- [91] B. Ghimire *et al.*, “An atmospheric pressure plasma jet operated by injecting natural air,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 113, no. 19, Nov. 2018, doi: 10.1063/1.5055592.
- [92] G. Primc and M. Mozetič, “Hydrophobic Recovery of Plasma-Hydrophilized Polyethylene Terephthalate Polymers,” *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 12, p. 2496, Jun. 2022, doi: 10.3390/polym14122496.
- [93] H. B. Baniya, R. Shrestha, R. P. Guragain, M. B. Kshetri, B. P. Pandey, and D. P. Subedi, “Generation and Characterization of an Atmospheric-Pressure Plasma Jet (APPJ) and Its Application in the Surface Modification of Polyethylene Terephthalate,” *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2020, 2020, doi: 10.1155/2020/9247642.
- [94] R. L. Kovács *et al.*, “Surface characterization of plasma-modified low density polyethylene by attenuated total reflectance fourier-transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy combined with chemometrics,” *Polym. Test.*, vol. 96, p. 107080, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2021.107080.
- [95] D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy: A guide for Students of Organic Chemistry*, 3^a. Washington, Bellingham: Thomson Learning, 2001.
- [96] T. Kawano, M.-J. Wang, and Y. Andou, “Surface Modification of a Regenerated Cellulose Film Using Low-Pressure Plasma Treatment with Various Reactive Gases,” *ACS Omega*, vol. 7, no. 48, pp. 44085–44092, Dec. 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c05499.
- [97] M. Khodakarami, L. Alagha, and D. J. Burnett, “Probing Surface Characteristics of Rare Earth Minerals Using Contact Angle Measurements, Atomic Force

- Microscopy, and Inverse Gas Chromatography,” *ACS Omega*, vol. 4, no. 8, pp. 13319–13329, Aug. 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b01491.
- [98] L. Zhu and W. Zeng, “Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 267, pp. 242–261, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.sna.2017.10.021.
- [99] Y. Kang, F. Yu, L. Zhang, W. Wang, L. Chen, and Y. Li, “Review of ZnO-based nanomaterials in gas sensors,” *Solid State Ionics*, vol. 360, p. 115544, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.ssi.2020.115544.
- [100] C. Wang, Y. Li, F. Gong, Y. Zhang, S. Fang, and H. Zhang, “Advances in Doped ZnO Nanostructures for Gas Sensor,” *Chem. Rec.*, vol. 20, no. 12, pp. 1553–1567, Dec. 2020, doi: 10.1002/tcr.202000088.
- [101] T. Ramos Canabarra dos Santos *et al.*, “Gas Sensor Based on Highly Effective Slot-Die Printed PEDOT:PSS@ZnO Hybrid Nanocomposite for Methanol Detection,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Jun. 2024, doi: 10.1021/acami.4c03131.
- [102] T. R. C. dos Santos, “ESTUDO DE UMA INSTALAÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGANICOS (OPVs) EM MEIO URBANO ,” Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2020.
- [103] M. de J. Bassi, “PROPRIEDADES OPTOELETRÔNICAS DE MATERIAIS ORGÂNICOS APLICADAS EM CÉLULA SOLAR E BIOCSENSOR,” Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2021.
- [104] L. S. M. ALVES, “Sensores de gases de GO:PEDOT:PSS com possível aplicação no trabalho em espaço confinado,” Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2021.
- [105] M. Y. Ghotbi, “Synthesis and characterization of nano-sized ϵ -Zn(OH)₂ and its decomposed product, nano-zinc oxide,” *J. Alloys Compd.*, vol. 491, no. 1–2, pp. 420–422, Feb. 2010, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2009.10.214.
- [106] K. Arjun and B. Karthikeyan, “Flexible ultraviolet photodetector based on flower-like ZnO/PEDOT:PSS nanocomposites,” *Appl. Phys. A*, vol. 128, no. 5, p. 449, May 2022, doi: 10.1007/s00339-022-05516-x.
- [107] E. Susanti, P. Wulandari, and Herman, “Effect of localized surface plasmon resonance from incorporated gold nanoparticles in PEDOT:PSS hole transport layer for hybrid solar cell applications,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1080, no. 012010, 2018, doi: 10.1088/1742-6596/1080/1/012010.

- [108] J. Lee and W. Choi, "Surface Modification of Sulfur Cathodes with PEDOT:PSS Conducting Polymer in Lithium-Sulfur Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 6, pp. A935–A939, Mar. 2015, doi: 10.1149/2.0651506JES/XML.
- [109] M. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, K. Vojisavljević, S. Bernik, and T. Srečković, "Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 41, no. 9, pp. 914–921, Sep. 2010, doi: 10.1002/jrs.2546.
- [110] A. Sharma, B. P. Singh, S. Dhar, A. Gondorf, and M. Spasova, "Effect of surface groups on the luminescence property of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel route," *Surf. Sci.*, vol. 606, no. 3–4, pp. L13–L17, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.susc.2011.09.006.
- [111] M. Kong, M. Garriga, J. S. Reparaz, and M. I. Alonso, "Advanced Optical Characterization of PEDOT:PSS by Combining Spectroscopic Ellipsometry and Raman Scattering," *ACS Omega*, vol. 7, no. 43, pp. 39429–39436, Nov. 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c05945.
- [112] S. Nešpůrek, P. Kuberský, R. Polanský, M. Trchová, J. Šebera, and V. Sychrovský, "Raman spectroscopy and DFT calculations of PEDOT:PSS in a dipolar field," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 24, no. 1, pp. 541–550, 2022, doi: 10.1039/D1CP03899K.
- [113] S. Reich and C. Thomsen, "Raman spectroscopy of graphite," *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 362, no. 1824, pp. 2271–2288, Nov. 2004, doi: 10.1098/rsta.2004.1454.
- [114] A. Umar *et al.*, "CdO–ZnO nanorices for enhanced and selective formaldehyde gas sensing applications," *Environ. Res.*, vol. 200, p. 111377, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.envres.2021.111377.
- [115] M. Das and D. Sarkar, "One-pot synthesis of zinc oxide - polyaniline nanocomposite for fabrication of efficient room temperature ammonia gas sensor," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 14, pp. 11123–11131, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.05.159.
- [116] Y. Seekaew, S. Lokavee, D. Phokharatkul, A. Wisitsoraat, T. Kerdcharoen, and C. Wongchoosuk, "Low-cost and flexible printed graphene–PEDOT:PSS gas sensor for ammonia detection," *Org. Electron.*, vol. 15, no. 11, pp. 2971–2981, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.orgel.2014.08.044.
- [117] M. Kumar, S. Sharma, R. Pal, B. Vidhani, and Supreet, "A novel gas sensor based on activated charcoal and polyaniline composites for selective sensing of

- methanol vapors," *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 353, p. 114210, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.sna.2023.114210.
- [118] Y. Seekaew, A. Wisitsoraat, and C. Wongchoosuk, "ZnO quantum dots decorated carbon nanotubes-based sensors for methanol detection at room temperature," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 132, p. 109630, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.diamond.2022.109630.
- [119] M. Sinha, S. Neogi, R. Mahapatra, S. Krishnamurthy, and R. Ghosh, "Material dependent and temperature driven adsorption switching (p- to n- type) using CNT/ZnO composite-based chemiresistive methanol gas sensor," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 336, p. 129729, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.snb.2021.129729.
- [120] S. Bai *et al.*, "Polyaniline@SnO₂ heterojunction loading on flexible PET thin film for detection of NH₃ at room temperature," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 226, pp. 540–547, 2016, doi: 10.1016/j.snb.2015.12.007.
- [121] Q. Zhou, W. Zeng, W. Chen, L. Xu, R. Kumar, and A. Umar, "High sensitive and low-concentration sulfur dioxide (SO₂) gas sensor application of heterostructure NiO-ZnO nanodisks," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 298, p. 126870, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.snb.2019.126870.
- [122] R. D. Ladhe, K. V. Gurav, S. M. Pawar, J. H. Kim, and B. R. Sankapal, "p-PEDOT:PSS as a heterojunction partner with n-ZnO for detection of LPG at room temperature," *J. Alloys Compd.*, vol. 515, pp. 80–85, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.11.076.
- [123] W. Dang *et al.*, "Isotherms, thermodynamics and kinetics of methane-shale adsorption pair under supercritical condition: Implications for understanding the nature of shale gas adsorption process," *Chem. Eng. J.*, vol. 383, p. 123191, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123191.
- [124] D. S. Sutar, N. Padma, D. K. Aswal, S. K. Deshpande, S. K. Gupta, and J. V. Yakhmi, "Preparation of nanofibrous polyaniline films and their application as ammonia gas sensor," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 128, no. 1, pp. 286–292, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.snb.2007.06.015.
- [125] F.-W. Zeng, X.-X. Liu, D. Diamond, and K. T. Lau, "Humidity sensors based on polyaniline nanofibres," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 143, no. 2, pp. 530–534, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.snb.2009.09.050.
- [126] X. Lu *et al.*, "Grand challenges in low temperature plasmas," *Front. Phys.*, vol.

- 10, Oct. 2022, doi: 10.3389/fphy.2022.1040658.
- [127] X. Sun *et al.*, “Advance in Using Plasma Technology for Modification or Fabrication of Carbon-Based Materials and Their Applications in Environmental, Material, and Energy Fields,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, no. 7, Feb. 2021, doi: 10.1002/adfm.202006287.
- [128] B. Li *et al.*, “Preparation of Monolayer MoS₂ Quantum Dots using Temporally Shaped Femtosecond Laser Ablation of Bulk MoS₂ Targets in Water,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 11182, Sep. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-10632-3.
- [129] A. Thomas and K. B. Jinesh, “Excitons and Trions in MoS₂ Quantum Dots: The Influence of the Dispersing Medium,” *ACS Omega*, vol. 7, no. 8, pp. 6531–6538, Mar. 2022, doi: 10.1021/acsomega.1c05432.
- [130] R. Roy *et al.*, “Resonant energy transfer in a van der Waals stacked MoS₂ – functionalized graphene quantum dot composite with ab initio validation,” *Nanoscale*, vol. 10, no. 35, pp. 16822–16829, 2018, doi: 10.1039/C8NR04412K.
- [131] A. Raja *et al.*, “Energy Transfer from Quantum Dots to Graphene and MoS₂: The Role of Absorption and Screening in Two-Dimensional Materials,” *Nano Lett.*, vol. 16, no. 4, pp. 2328–2333, Apr. 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b05012.
- [132] W. Xing *et al.*, “MoS₂ Quantum Dots with a Tunable Work Function for High-Performance Organic Solar Cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 40, pp. 26916–26923, Oct. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b06081.
- [133] M. Min, S. Sakri, G. A. Saenz, and A. B. Kaul, “Photophysical Dynamics in Semiconducting Graphene Quantum Dots Integrated with 2D MoS₂ for Optical Enhancement in the Near UV,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 4, pp. 5379–5389, Feb. 2021, doi: 10.1021/acsami.0c18615.
- [134] G. Jain, C. Rocks, P. Maguire, and D. Mariotti, “One-step synthesis of strongly confined, defect-free and hydroxy-terminated ZnO quantum dots,” *Nanotechnology*, vol. 31, no. 21, p. 215707, May 2020, doi: 10.1088/1361-6528/ab72b5.
- [135] J. Y. Kim, J.-W. Lee, H. S. Jung, H. Shin, and N.-G. Park, “High-Efficiency Perovskite Solar Cells,” *Chem. Rev.*, vol. 120, no. 15, pp. 7867–7918, Aug. 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00107.
- [136] C. McDonald *et al.*, “Nanostructured Perovskite Solar Cells,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 10, p. 1481, Oct. 2019, doi: 10.3390/nano9101481.

- [137] B. Ai, Z. Fan, and Z. J. Wong, "Plasmonic–perovskite solar cells, light emitters, and sensors," *Microsystems Nanoeng.*, vol. 8, no. 1, p. 5, Jan. 2022, doi: 10.1038/s41378-021-00334-2.
- [138] D. Jariwala, A. R. Davoyan, J. Wong, and H. A. Atwater, "Van der Waals Materials for Atomically-Thin Photovoltaics: Promise and Outlook," *ACS Photonics*, vol. 4, no. 12, pp. 2962–2970, Dec. 2017, doi: 10.1021/acsp Photonics.7b01103.
- [139] H. Min *et al.*, "Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes," *Nature*, vol. 598, no. 7881, pp. 444–450, Oct. 2021, doi: 10.1038/s41586-021-03964-8.
- [140] X. Luo *et al.*, "Efficient Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells on Industrially Compatible Textured Silicon," *Adv. Mater.*, vol. 35, no. 9, Mar. 2023, doi: 10.1002/adma.202207883.
- [141] Z. Qin, Y. Chen, X. Wang, X. Liu, Y. Miao, and Y. Zhao, "Incorporation of Two-Dimensional WSe₂ into MAPbI₃ Perovskite for Efficient and Stable Photovoltaics," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 12, no. 29, pp. 6883–6888, Jul. 2021, doi: 10.1021/acs.jpcllett.1c02012.
- [142] L. Zhang, X. Zhang, and G. Lu, "Band Alignment in Two-Dimensional Halide Perovskite Heterostructures: Type I or Type II?," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 11, no. 8, pp. 2910–2916, Apr. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcllett.0c00376.
- [143] C. McDonald, T. Velusamy, D. Mariotti, and V. Svrcek, "Surface-engineered silicon nanocrystals," *Silicon Nanomater. Sourceb. Low-Dimensional Struct. Quantum Dots, Nanowires, Vol. One*, pp. 323–340, Jan. 2017, doi: 10.4324/9781315153544-16/SURFACE-ENGINEERED-SILICON-NANOCRYSTALS-CALUM-MCDONALD-TAMILSELVAN-VELUSAMY-DAVIDE-MARIOTTI-VLADIMIR-SVRCEK.
- [144] C. Rocks, V. Svrcek, T. Velusamy, M. Macias-Montero, P. Maguire, and D. Mariotti, "Type-I alignment in MAPbI₃ based solar devices with doped-silicon nanocrystals," 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.05.036.
- [145] C. Rocks, V. Svrcek, P. Maguire, and D. Mariotti, "Understanding surface chemistry during MAPbI₃ spray deposition and its effect on photovoltaic performance," *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 4, pp. 902–916, 2017, doi: 10.1039/C6TC04864A.
- [146] J. Wachsmuth *et al.*, "Fully Printed and Industrially Scalable Semitransparent

- Organic Photovoltaic Modules: Navigating through Material and Processing Constraints,” *Sol. RRL*, vol. 7, no. 21, Nov. 2023, doi: 10.1002/solr.202300602.
- [147] A. Gómez-Núñez, S. Alonso-Gil, C. López, P. Roura, and A. Vilà, “Role of Ethanolamine on the Stability of a Sol–Gel ZnO Ink,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 42, pp. 23839–23846, Oct. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b09935.
- [148] Y. Liao, X. Zhou, X. Xie, and Q. Yu, “The effects of solvents on the highly oriented ZnO films prepared using sol–gel method,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, no. 11, pp. 4427–4432, Nov. 2013, doi: 10.1007/s10854-013-1420-y.
- [149] M. Ben Aziza, Y. Litaiem, R. Chtourou, and S. Ammar, “The Influence of Different Stabilizers on Properties of Sol–Gel Spin-Coated Zinc Oxide Films,” *Brazilian J. Phys.*, vol. 51, no. 3, pp. 722–730, Jun. 2021, doi: 10.1007/s13538-021-00885-9.
- [150] L. Znaidi, “Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review,” in *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, Oct. 2010, vol. 174, no. 1–3, pp. 18–30, doi: 10.1016/j.mseb.2010.07.001.
- [151] N. Ben Moussa *et al.*, “Synthesis of ZnO sol–gel thin-films CMOS-Compatible,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 37, pp. 22723–22733, 2021, doi: 10.1039/D1RA02241E.

APÊNDICE A

O apêndice a seguir se refere aos artigos publicados no período de doutorado.

Ramos Canabarra dos Santos, T.; de Jesus Bassi, M.; Muller de França, M.; Majewski, J. K.; Barcote, M. V. W.; Stanislawczuk, A. E. P.; Roman, L. S. Gas Sensor Based on Highly Effective Slot-Die Printed PEDOT:PSS@ZnO Hybrid Nanocomposite for Methanol Detection. ACS Appl. Mater. Interfaces 2024. <https://doi.org/10.1021/acscami.4c03131>.

Tempesta, A. G.; Mariano, L. C.; Pacheco, K. R. M.; dos Santos, T. R. C.; Rocco, M. L. M.; Roman, L. S. Organic Photovoltaic Solar Panels (OPV) Applied to a Tubelike Bus Station. Brazilian J. Phys. 2022, 52 (1), 16. <https://doi.org/10.1007/s13538-021-01029-9>.