Pontifícia Universidade Católica
do Rio de Janeiro

Leonardo García Fernández

Estudo da influência de tratamentos térmicos e de aditivos nas propriedades ópticas de polímeros conjugados utilizados para células solares orgânicas

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física pelo Programa de Pós-graduação em Física do Departamento de Física da PUC-Rio.

Orientador: Marco Cremona

Rio de Janeiro, novembro de 2020

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO

Leonardo García Fernández

Estudo da influência de tratamentos térmicos e de aditivos nas propriedades ópticas de polímeros conjugados utilizados para células solares orgânicas

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física pelo Programa de Pós-graduação em Física do Departamento de Física da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo:

Prof. Marco Cremona
Orientador
Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Tomasso Del Rosso
Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Rafael dos Santos Carvalho
Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Cleber Fabiano do Nascimento Marchiori
Uppsala University

Prof. Marlus Koehler
UFPR

Rio de Janeiro, 20 novembro de 2020.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Leonardo García Fernández

Possui graduação em física pela Universidad Nacional de Colombia – Bogotá (2012) e mestrado em Física pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ (2015).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Ficha Catalográfica

García Fernández, Leonardo

Estudo da influência de tratamentos térmicos e de aditivos nas propriedades ópticas de polímeros conjugados utilizados para células solares orgânicas / Leonardo García Fernández; orientador: Marco Cremona. – 2020.
161 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2020.
Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Eletrônica orgânica. 3. Polímeros conjugados. 4. Absorção óptica. 5. Fotoluminescência. 6. Filmes finos. I. Cremona, Marco. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

Agradecimentos

Agradeço ao professor Marco Cremona pela orientação, pelas oportunidades e pela paciência, pelos ensinamentos e pelos conselhos. Agradeço também a Cléber Arthur e Rafael, por suas valiosas contribuições.

Agradeço aos amigos que fiz no doutorado: Aline, Flávio, Gabriel, Caio, Lucianno, Francisco, Allan, Tahir, Quaid e novamente Arthur, pelo tempo compartilhado, pelas conversas, pelos cafés e pelas discussões científicas. Agradeço também a Alessandra, Harold, Pablo e Rian pela amizade, convivência no laboratório e contribuições ao trabalho. Agradeço ainda a Daniel, Clara, Rene, Luís, Beatriz e Hans pelo apoio e amizade.

Agradeço aos professores Omar Pandoli e Jones Limberger e também a Karlisson, pelas contribuições ao trabalho. Agradeço à professora Sônia Loureiro pela utilização de seu laboratório e equipamentos. Agradeço também a todos os funcionários da PUC, em especial à Márcia, ao Julinho e ao Freddy.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Agradeço ainda ao CNPq e à FAPERJ pelas bolsas de estudo e pelo apoio financeiro, e à PUC-Rio, pela bolsa de isenção e pela utilização das instalações e laboratórios.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Resumo

Fernández, Leonardo García; Cremona, Marco (orientador). **Estudo da influência de tratamentos térmicos e de aditivos nas propriedades ópticas de polímeros conjugados utilizados para células solares orgânicas.** Rio de Janeiro, 2020. 161p. Tese de Doutorado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este trabalho teve como objetivo comparar as diferentes influências que aditivos e tratamentos térmicos têm sobre as propriedades ópticas e elétricas de filmes finos semicondutores formados por polímeros contendo principalmente bitiofenos e fluorenos. Os polímeros contendo tiofenos em sequência, como o poli[(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)co-bitiofeno] (F8T2), apresentam conformações *cis* e *trans* dependente da posição relativa dos átomos de enxofre, tendo suas propriedades alteradas de acordo com a proporção entre os domínios de ambas as conformações em um mesmo filme. Os átomos de iodo presentes no aditivo 1,8-diiodooctano são tidos como uma possível forma de alterar os agregados nesse polímero e, consequentemente, alterar as propriedades físicas do filme formado. Para aumentar o entendimento sobre os átomos diferentes de carbono e hidrogênio nos aditivos foram estudados os efeitos dos aditivos 1,8-diiodooctano, 1,8-octanoditiol e octano, que contém dois iodos, dois enxofres e não contém heteroátomos, respectivamente, em sua composição. Além disso, foi estudada a introdução do polímero PMMA (polimetilmetacrilato) de forma que alterasse a estrutura interna do filme fino e também foram estudados tratamentos térmicos em diferentes temperaturas, uma vez que parâmetros como tempo de evaporação do solvente também influenciam a formação e as propriedades do filme após seu crescimento. Outro ponto de interesse foi justamente a composição dos polímeros, para tal, foram estudados, além do F8T2, os polímeros poli(9,9-dioctilfloureno) (PFO), poli(9,9-dioctilfluoreno-cobenzotiadiazol) (F8BT) e poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) regiorregular (rrP3HT). Eles são formados, respectivamente, por bitiofenos e fluorenos, apenas fluorenos, fluorenos e benzotiadiazol e apenas

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

politiofenos. Dessa forma, seria possível isolar as contribuições de cada grupo isolado e combinados com grupos que permitem ou não a mudança entre conformações. Os filmes foram depositados em substratos de vidro pela técnica de *spin-coating* e a caracterização foi feita com medidas de absorção, fotoluminescência e FTIR. Quando possível, foram realizadas medidas CELIV e corrente-tensão de dispositivos fotovoltaicos usando os polímeros como camada doadora de elétrons. Com este trabalho foi possível variar as intensidades dos picos de absorção e alterar o gap de energia dos polímeros. Destacando a ação do DIO, observou-se que a conformação *cis* do F8T2 é maximizada quando se utiliza 1% do aditivo. Além disso, o DIO também aumenta a porcentagem de fase beta do PFO. Já para o P3HT, foi constatado um aumento no ordenamento do filme.

Palavras-chave

F8T2; rrP3HT; F8BT; PFO; DIO; ODT; octano; PMMA; tratamento térmico; absorção; fotoluminescência; filmes finos; eletrônica orgânica; semicondutores orgânicos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Abstract

Fernández, Leonardo García; Cremona, Marco (advisor). **Study of the influence of thermal treatments and additives on the optical properties of conjugated polymers used for organic solar cells.** Rio de Janeiro, 2020. 161p. Tese de Doutorado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This work aimed to compare the different influences that additives and heat treatments have on the properties of semiconductor thin films formed by polymers containing mainly bitiophenes and fluorenes. Polymers containing thiophenes in sequence, such as poly[(9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl)co-bithiophene] (F8T2), have *cis* and *trans* conformations depending on the relative position of the sulfur atoms, having their optical and electrical properties altered according to the proportion between the domains of both conformations in the same film. The iodine atoms present in the additive 1,8-diiodooctane are considered as a possible way to change the aggregates in this polymer and, consequently, change the physical properties of the formed film. To increase the understanding of the atoms other than carbon and hydrogen in the additives, the effects of the additives 1,8-diiodooctane, 1,8-octanodithiol and octane, which contain two iodines, two sulfur and do not contain heteroatoms, respectively, were studied. In addition, the introduction of the PMMA (polymethylmethacrylate) polymer was studied in order to alter the internal structure of the thin film and, also, heat treatments at different temperatures were studied, since parameters such as solvent evaporation time and the available thermal energy also influence the formation and properties of the film after its growth. Another point of interest was precisely the composition of the polymers. For this purpose, in addition to F8T2, the polymers poly(9,9-dioctylflourene) (PFO), poly(9,9-dioctylfluorene-cobenzothiadiazole) (F8BT) and regioregular poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (rrP3HT) were studied. They are formed, respectively, by bitiophenes and fluorenes, only fluorenes, fluorenes and benzothiadiazole and only

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

polythiophenes. In this way, it would be possible to isolate the contributions of each isolated and combined groups that allow or not to change between conformations. The films were deposited on glass substrates using the spin-coating technique and the characterization was done via absorption, photoluminescence and FTIR measurements. When possible, CELIV and current-voltage measurements of photovoltaic devices were performed using the polymers as an electron donor layer. With this work it was possible to vary the intensities of the absorption peaks and to change the energy gap of the polymers. Highlighting the action of DIO, it was observed that the *cis* conformation of F8T2 is maximized when 1% of the additive is used. In addition, DIO also increases the percentage of beta phase of PFO. For P3HT, on the other hand, there was an increase in the ordering of the film.

Keywords

F8T2; rrP3HT; F8BT; PFO; DIO; ODT; octane; thermal annealing; PMMA; absorption; photoluminescence; thin films; organic electronics; organic semiconductors.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Sumário

1 Introdução 18
1.1 Eletrônica Orgânica 18
1.2 Objetivos 24

2 Fundamentos teóricos 25
2.1 Propriedades dos polímeros conjugados 25
2.2 Transporte de cargas nos polímeros conjugados 29
2.2.1 Transporte de bandas 32
2.2.2 Transporte de *hopping* para moléculas idênticas 33
2.3 Teoria de Spano 36
2.4 Medidas Ópticas 39
2.5 Uso de solventes aditivos e de polímeros isolantes 41
2.6 Extração de portadores de carga por incremento linear da tensão (CELIV) 42
2.7 Dispositivos baseados em semicondutores orgânicos 44
2.7.1 Células solares orgânicas 45
2.7.2 Funcionamento das células solares orgânicas 48
2.7.3 Operação básica de uma célula solar 52
2.7.4 A curva J-V 55
2.7.5 Estruturas planar e de heterojunção fabricadas através de soluções 61

3 Materiais e técnicas experimentais 64
3.1 Materiais 64
3.1.1 F8T2 65
3.1.2 PFO 66
3.1.3 F8BT 68
3.1.4 rrP3HT 69
3.1.5 PMMA 70
3.1.6 Aditivos 70
3.2 Técnicas experimentais 72
3.2.1 Limpeza de substratos 72

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

3.2.2 Deposição por *Spin-coating* 72
3.2.3 Deposição térmica resistiva 75
3.3 Caracterização dos filmes finos e dispositivos fabricados 77
3.3.1 Absorção UV-Vis 77
3.3.2 Fotoluminescência 79
3.3.3 Medidas CELIV 79
3.3.4 Medidas elétricas J-V 80

4 Resultados e discussões 82
4.1 F8T2 83
4.1.1 Aditivos DIO, ODT e Octano 83
4.1.2 Tratamento térmico 95
4.1.3 Blenda com PMMA 97
4.1.4 Medidas de AFM 101
4.1.5 Medidas de CELIV 103
4.1.6 Medidas J-V 106
4.2 rrP3HT 107
4.2.1 Aditivos DIO, ODT e Octano 107
4.2.2 Tratamento térmico 117
4.2.3 Blenda com PMMA 118
4.3 F8BT 121
4.3.1 Aditivos DIO, ODT e Octano 121
4.3.2 Tratamento Térmico 126
4.3.3 Blenda com PMMA 128
4.4 PFO 130
4.4.1 Aditivos DIO, ODT e Octano 130
4.4.2 Tratamento térmico 135
4.4.3 Blenda dos polímeros PFO e PMMA 136

5 Conclusões 138

Referências bibliográficas 142

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Lista de Figuras

Figura 1.1 Exemplo de uma cadeia conjugada. 18
Figura 1.2 a) Dispositivo eletrônico desenvolvido pela Huawei [11]. b) Perovskita ITO/ZnO/CH3NH3PbI3/spiro-OMeTAD/Ag depositada em substrato flexível (PET) [12]. 19
Figura 1.3 OPV aplicado a fachadas de vidro por adesivação [16] 20
Figura 1.4 Materiais escolhidos para este trabalho. a) F8T2 b) F8BT c) rrP3HT d) PFO 23
Figura 2.1 a) Derivados de fulereno e pequena molécula e b) alguns polímeros conjugados. 26
Figura 2.2 Hibridização dos orbitais atômicos do carbono [25] 27
Figura 2.3 Diagrama da molécula de etileno com as ligações σ e π [24]. 27
Figura 2.4 Diagrama das energias de ligação numa molécula, onde o gap do material é definido pela diferença das energias entre π*-π [24]. 28
Figura 2.5 Mobilidades de elétrons e buracos medidas em naftaleno ultrapuro, tendo n_e, n_b valores de -2,9 e -1,4, respectivamente. Essa medida foi realizada paralela à direção cristalográfica a [30]. 33
Figura 2.6 Representação da transferência de carga através da energia de reorganização. Para o primeiro caso (verde), a transferência de carga é apresentada como a mudança de geometria da molécula. No azul, a transferência de carga é descrita como o acoplamento entre cadeias mudando sua geometria [36]. 34
Figura 2.7 Representação do potencial elástico (centrado na origem) produzido pela distorção da rede e um potencial adicional produto da mudança na ligação da molécula. A diferença das energias representa a energia de ligação do pólaron (E_b) [35]. 35
Figura 2.8 Representação da mobilidade em função da temperatura para um acoplamento elétron-fônon [37]. 36
Figura 2.9 Orientações moleculares convencionais dos agregados a) J , b) H e c) H-J [40] 37
Figura 2.10 Diagrama de Jablonski apresentando as transições eletrônicas possíveis quando uma molécula absorve energia [44] 40
Figura 2.11 Ilustração da técnica CELIV, a. Relação temporal entre o trigger e a rampa de tensão. No gráfico encontra-se inserido a arquitetura do dispositivo b. Esquema da resposta da corrente do dispositivo após da aplicação da rampa de tensão. ... 43
Figura 2.12 Medidas de CELIV 44

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Figura 2.13 Representação do dispositivo usado por Tang, com uma arquitetura em bicamada [2]. 45
Figura 2.14 Estrutura molecular do a) MEH-PPV e b) PCBM [67]. 46
Figura 2.15 Processo fotovoltaico em uma célula solar orgânica [71]. 48
Figura 2.16 Distribuição dos níveis moleculares HOMO e LUMO em um dispositivo M-I-M para diferentes voltagens aplicadas [24]. 54
Figura 2.17 Circuito equivalente de uma célula solar real sob iluminação com R_s e R_{sh} como as resistências série e paralelo [83]. 56
Figura 2.18 Diferentes valores da densidade de corrente usando a equação 2.16. a) Efeitos do incremento da resistência em série com $\eta=1$ e $R_{sh}=\infty$. b) efeitos de diminuir a resistência shunt usando $\eta=1$ e $R_s=0$ [24]. 57
Figura 2.19 Curva J-V típica de uma célula solar. A) curva no escuro. B) curva sob iluminação. 58
Figura 2.20 a) Irradiância para os filtros AM 1.0 e AM 1.5 (cores cinza e preto) sobre o espectro de um corpo negro a 5250 ºC. b). Diferentes caminhos percorridos para os filtros AM 0, AM 1, AM 1.5 [24]. 61
Figura 2.21 Configuração típica da estrutura em heterojunção planar [25]. Em verde, são representados os elétrons (-) e buracos (+). 62
Figura 2.22 Esquema de uma célula solar orgânica de heterojunção em solução [25]. 63
Figura 3.1 Estrutura molecular do F8T2 nas conformações a) *trans* e b) *cis*. 65
Figura 3.2 Espectro de absorção do F8T2 [94]. 66
Figura 3.3 a) Estrutura química do polímero PFO b) Conformações $\boldsymbol{\alpha}$ e $\boldsymbol{\beta}$ do PFO 67
Figura 3.4 Espectro de absorção de PFO a temperatura ambiente para diferentes solventes [101]. 68
Figura 3.5 Representação do polifluoreno F8BT poli(9,9-di-n-octilfluoreno-alt-benzotiadiazol). 69
Figura 3.6 Estrutura química do polímero rrP3HT poli(3-helixiltiofeno2-5-diil) 70
Figura 3.7 Estrutura do polímero isolante PMMA 70
Figura 3.8 Estrutura química dos aditivos a) 1,8-diiodooctano (DIO), b) 1,8-octanoditiol (ODT) e c) Octano. 71
Figura 3.9 Sistema de *spin-coating* usado para a deposição fora da *glove-box*, à esquerda (marca Headway Research Inc); e dentro da *glove-box*, à direita. 73
Figura 3.10 Esquema de funcionamento do *spin-coating* 73
Figura 3.11 *Glove-Box* da Mbraun 74
Figura 3.12 Sistema de evaporação térmica resistiva 77

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Figura 3.13 Exemplo de um espectro de absorção com a indicação de comprimento de onda $\boldsymbol{\lambda 0}$ do *bandgap*. 78
Figura 3.14 Espectrofluorímetro estacionário da Photon Technology International (PTI) modelo Quanta Master 40. 79
Figura 3.15 Montagem experimental da técnica CELIV. 80
Figura 4.1 Medidas de absorção do F8T2 sem tratamentos. 84
Figura 4.2 Medida UV-Vis para os filmes finos de F8T2 em função da porcentagem de aditivo DIO 85
Figura 4.3 Razão A_{00}/A_{01} para os picos de absorção para os filmes finos de F8T2 em função da porcentagem do aditivo DIO 86
Figura 4.4 Repetição da medida do valor da razão A_{00}/A_{01} dos filmes finos de F8T2 sem aditivos. 87
Figura 4.5 População diédrica entre os tiofenos durante a evaporação do solvente CB (curvas vermelhas e azul). O potencial rotacional está representado por a curva preta, previamente estudado pela técnica de DFT, implementado a dinâmica molecular e os pontos em cinza representam o potencial torcional efetivo calculado devido à população diédrica. 88
Figura 4.6 Curvas de fotoluminescência para os filmes de F8T2 em função da porcentagem do aditivo DIO 90
Figura 4.7 Medida UV-Vis para os filmes finos de F8T2 em função da porcentagem de aditivo ODT 91
Figura 4.8 Razão A_{00}/A_{01} para os picos de absorção para os filmes finos de F8T2 em função da porcentagem de aditivo ODT 92
Figura 4.9 Espectros de fotoluminescência para os filmes de F8T2 em função da porcentagem de aditivo ODT 93
Figura 4.10 Medida UV-Vis para os filmes finos de F8T2 em função da porcentagem de aditivo octano 94
Figura 4.11 Espectros de fotoluminescência para os filmes de F8T2 em função da porcentagem de octano 94
Figura 4.12 Espectros de absorção do tratamento térmico para os filmes de F8T2 em função da temperatura 96
Figura 4.13 Espectros de fotoluminescência para os filmes finos de F8T2 tratados termicamente em função da temperatura 97
Figura 4.14 Espectros de absorção para do filme F8T2 em função da porcentagem de PMMA 98
Figura 4.15 Razão dos picos de A00/A01 dos espectros de absorção UV-Vis dos filmes de F8T2 em função da porcentagem de PMMA. 99

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Figura 4.16 Espectros de absorção para do filme F8T2 em função da porcentagem de PMMA. 99
Figura 4.17 Razão dos picos de A00/A01 dos espectros de absorção UV-Vis dos filmes de F8T2 em função da porcentagem de PMMA. 100
Figura 4.18 Espectros de fotoluminescência para os filmes finos de F8T2 em função da porcentagem de PMMA 101
Figura 4.19 Razão dos picos de A00/A01 dos espectros de absorção UV-Vis dos filmes de F8T2 em função da porcentagem de PMMA 101
Figura 4.20 Imagem obtidas por AFM para os filmes finos de F8T2 depositados em ITO. a) Filme fino de F8T2 sem aditivos, b) Filme fino de F8T2 com 1% do aditivo DIO, c) Filme fino de F8T2 com tratamento térmico de $\mathbf{200}$ ℃. Estas medidas foram realizadas no laboratório *flow chemistry and nanochemistry research group* do professor Omar Pandoli. Estas amostras foram medias no AFM da Bruker no modo *Tapping*. 103
Figura 4.21 Medidas CELIV para o filme com F8T2 usando um tempo de rampa 40μs e uma tensão offset de -2,0 V 104
Figura 4.22 Tempo máximo de extração $t_{máx}$ em função de $1/A^{1/2}x10^{-3}$ $(s/V)^{1/2}$ 105
Figura 4.23 Curvas J-V para o dispositivo: ITO/PEDOT:PPS/F8T2/C60/Al. 106
Figura 4.24 Espectros de absorção para os filmes de rrP3HT sem tratamentos. 109
Figura 4.25 Espectros de absorção para os filmes de rrP3HT em função da concentração de DIO 110
Figura 4.26 Espectros de absorção para os filmes de rrP3HT em função da concentração de ODT 110
Figura 4.27 Espectros de absorção para os filmes de rrP3HT em função da concentração de octano 111
Figura 4.28 Ilustração do ajuste do espectro de absorção UV-Vis do filme fino rrP3HT usando como solvente o clorobenzeno 112
Figura 4.29 Espectros de fotoluminescência para os filmes de rrP3HT em função da concentração de DIO 115
Figura 4.30 Espectros de fotoluminescência para os filmes de rrP3HT em função da concentração de ODT 115
Figura 4.31 Espectros de absorção do tratamento térmico para os filmes de rrP3HT . 117
Figura 4.32 Espectros de absorção para os filmes de P3HT em função da porcentagem de PMMA 119
Figura 4.33 Espectros de FL para os filmes de rrP3HT em função da porcentagem de PMMA 121
Figura 4.34 Espectros de absorção para os filmes de F8BT sem tratamentos. 122

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Figura 4.35 Espectros de absorção para os filmes F8BT em função da porcentagem de DIO. 123
Figura 4.36 Espectros de absorção para os filmes F8BT em função da porcentagem de ODT. 124
Figura 4.37 Espectros de absorção para os filmes F8BT em função da .. porcentagem de Octano. 124
Figura 4.38 Espectros de Fotoluminescência do filme F8BT em função da porcentagem de DIO. 125
Figura 4.39 Espectros de fotoluminescência do filme F8BT em função da porcentagem de ODT. 126
Figura 4.40 Espectro de absorção para os filmes finos de F8BT em função da temperatura. 127
Figura 4.41 Espectros de fotoluminescência dos filmes finos de F8BT em função da temperatura. 128
Figura 4.42 Espectro de absorção para os filmes finos de F8BT em função da porcentagem de PMMA. 129
Figura 4.43 Espectros de fotoluminescência dos filmes finos de F8BT em função da porcentagem de PMMA. 129
Figura 4.44 Espectro de absorção para os filmes finos de PFO em função da porcentagem de DIO. 131
Figura 4.45 Espectro de absorção para os filmes finos de PFO em função da porcentagem de ODT. 131
Figura 4.46 Espectro de absorção para os filmes finos de PFO em função da porcentagem de Octano. 132
Figura 4.47 Espectros de fotoluminescência para os filmes finos de PFO em função da porcentagem de DIO. 133
Figura 4.48 Espectros de fotoluminescência para os filmes finos de PFO em função da porcentagem de ODT. 134
Figura 4.49 Espectros de fotoluminescência para os filmes finos de PFO em função da porcentagem de Octano. 134
Figura 4.50 Espectro de absorção para os filmes finos de PFO em função da temperatura. 136
Figura 4.51 Espectro de fotoluminescência para os filmes finos de PFO em função da temperatura. 136
Figura 4.52 Espectros de absorção para os filmes de PFO e PFO-PMMA usando o clorobenzeno 137

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Figura 4.53 Espectro de fotoluminescência para os filmes finos de PFO em função da temperatura. 137

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Lista de Tabelas

Tabela 4.1 Valores de rugosidade e espessura dos filmes de F8T2 102
Tabela 4.2 Valores de mobilidade para dispositivos ITO/F8T2/Al obtidos a partir da técnica CELIV. 105
Tabela 4.3 Resultados das medidas J-V para os diferentes métodos 107
Tabela 4.4 Valores de A_{00}/A_{01} e de W para os filmes finos de rrP3HT na presença de aditivos 113
Tabela 4.5 Valores de σ e $IFL00/IFL01$ para os espectros de FL dos filmes de rrP3HT e rrP3HT com aditivos 116
Tabela 4.6 Valores de A_{00}/A_{01} e de W para obtidos por meio dos espectros de absorção de filmes finos de rrP3HT com tratamento térmico 118
Tabela 4.7 Valores de A00/A01 e de W para obtidos por meio dos espectros de absorção de filmes finos das blendas de rrP3HT e PMMA 119
Tabela 4.8 Valores de σ e $IE00/IE01$ obtidos por meio dos espectros de fotoluminescência de filmes finos das blendas de rrP3HT e PMMA121

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

1
Introdução

1.1
Eletrônica Orgânica

A pesquisa sobre os polímeros condutores orgânicos desenvolvida por Alan Heeger, Hideki Shirakawa, e Alan MacDiarmid nos anos 70 [1] deu início ao que hoje se denomina Eletrônica Orgânica, campo este que se tornou atraente para uma vasta gama de aplicações eletrônicas e optoeletrônicas. Em menos de uma década foi descoberta a eletroluminescência tanto em pequenas moléculas quanto em polímeros [2], [3], representando um grande avanço para a eletrônica orgânica e estabelecendo as fundações para as principais aplicações comerciais, como os diodos orgânicos emissores de luz [4] (OLEDs), os dispositivos fotovoltaicos orgânicos [5] (OPVs) e os transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs) [6], [7].

Os materiais orgânicos, nos quais se baseia a Eletrônica Orgânica, são historicamente divididos em duas categorias: moléculas pequenas (oligômeros) e polímeros, sendo macromoléculas formadas por vários meros. Duas das principais características dos semicondutores orgânicos (SO) são a possibilidade de uma estrutura amorfa e suas cadeias conjugadas (ligações simples e duplas alternadas), como mostrado na Figura 1.1.

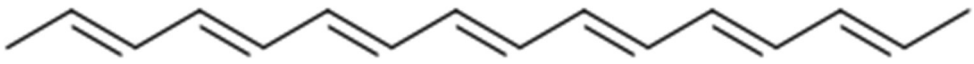

Figura 1.1 Exemplo de uma cadeia conjugada.

Além disso a maioria dos polímeros conjugados são solúveis em solventes orgânicos, o que permite a fabricação de soluções que podem ser depositadas à temperatura ambiente. Ainda, é possível a deposição em diferentes substratos, como vidro, flexíveis [8] de grande área [9], além de outras propriedades atrativas, como

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

as baixas temperaturas de fabricação, baixo custo de materiais, e possibilidade de síntese específica para determinados fins [10]. Isso faz com que, na atualidade, os semicondutores orgânicos sejam uma opção para o desenvolvimento de diversos dispositivos eletrônicos (Figura 1.2).

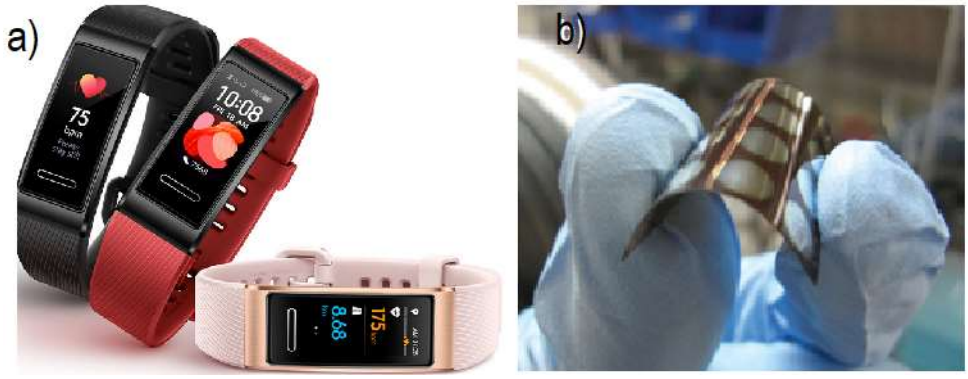

Figura 1.2 a) Dispositivo eletrônico desenvolvido pela Huawei [11]. b) Perovskita ITO/ZnO/CH3NH3PbI3/spiro-OMeTAD/Ag depositada em substrato flexível (PET) [12].

Associada a essa ampla gama de possibilidades proporcionada pela Eletrônica Orgânica, temos nas sociedades modernas uma crescente demanda por produção de energia limpa e, nesse contexto, o desenvolvimento de células solares orgânicas tem se mostrado um promissor objeto de pesquisa. Procurando aumentar a eficiência de tais dispositivos, tem-se procurado a melhora da estrutura química de pequenas moléculas e de polímeros [13] e a otimização da espessura da camada ativa com o intuito de aumentar a absorção de luz [14]. Além disso, a tecnologia OPV já está presente no mercado brasileiro[15], como mostra o recente desenvolvimento da aplicação de OPV's em fachadas de vidro por adesivação (Figura 1.3) no CSEM Brasil (Centro Suíço de Eletrônica e Microtecnologia), que tem o apoio da Fapemig (Fundação de amparo à pesquisa do estado de Minas Gerais) [16].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Figura 1.3 OPV aplicado a fachadas de vidro por adesivação [16]

Porém, diferentes problemáticas como os baixos valores de eficiência de conversão e a estabilidade dos dispositivos continuam sendo pontos a melhorar [17]. Entre os diferentes estudos foi identificada a incompatibilidade estrutural entre as moléculas doadoras e aceitadoras como um dos principais problemas como origem da instabilidade.

Assim, em 2019, as estratégias para o aumento da eficiências das células solares com uma arquitetura em heterojunção permitiram uma maior captação de luz solar [18]. O aumento na eficiência das células solares orgânicas foi atribuído a OPV's ternários, com polímero doadores de alto gap e aceitadores de baixo gap e PC71BM como um terceiro componente para ajustar a absorção de luz e morfologias dos filmes. Um recorde de eficiência de conversão de energia (PCE) de 16,67% (certificado como 16,0%) em substrato rígido foi obtido em uma mistura PM6:Y6:PC71BM otimizada proporção de 1:1:0,2. A introdução do PC71BM confere à mistura uma melhor absorção na faixa de 300-500 nm para promover a dissociação e extração de cargas fotogeradas.

Além de novas estruturas, novas aplicações de materiais conhecidos têm sido estudadas. As perovskitas ganharam bastante destaque nos últimos anos e, em 2020, foram fabricadas células solares tipo tandem orgânicas de perovskitas híbridas [19] devido ao seu potencial para dispositivos fotovoltaicos altamente eficientes e flexíveis. Neste trabalho, as células solares fabricadas alcançaram uma notável eficiência de conversão de energia (PCE) de 15,13%, com uma tensão de circuito

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

aberto (Voc) de 1,85 V, uma fotocorrente de curto-circuito (Jsc) de 11,52 mA/cm^2 e um fator de preenchimento (FF) de 70,98%.

Outra abordagem ainda pouco explorada é o tema desta tese, que visa comparar as diferentes influências que aditivos e tratamentos térmicos têm sobre as propriedades de filmes finos e, consequentemente, sobre os dispositivos fabricados. O uso de tratamentos térmicos é amplamente utilizado nas mais diversas aplicações (industriais ou não), assim como o uso de aditivos, como catalisadores, surfactantes, etc. tornando esses métodos relativamente baratos e simples de serem implementados.

No entanto, os mecanismos que influenciam os ordenamentos poliméricos nos filmes semicristalinos ainda não são claros, dependendo do empacotamento das cadeias poliméricas. Desse modo, a importância de obter microestruturas bem organizadas demanda estudos orientados ao controle na organização dos polímeros conjugados.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

É conhecido na literatura [20] que a morfologia dos filmes depende dos processos de fabricação e dos métodos de pré e pós-produção. Alguns desses métodos, como os tratamentos com aditivos solventes e os tratamentos térmicos, têm sido utilizados nos estudos em cadeias poliméricas, de formação de agregados e na otimização da morfologia dos filmes finos, melhorando as propriedades elétricas e ópticas dos dispositivos fabricados a partir dos materiais orgânicos [20]. Os efeitos desses tratamentos têm sido estudados em células solares com arquitetura de heterojunção em volume. Nesse tipo de dispositivo a camada ativa é constituída de um material doador de elétrons (um polímero conjugado) e um material aceitador de elétrons (usados frequentemente materiais derivados de um fulereno). Foi demonstrado que, nesses dispositivos, os tratamentos térmicos e tratamentos com solventes com um alto ponto de ebulição melhoram o transporte e a extração dos portadores de carga.

Dentre esses estudos, encontrou-se que o tratamento com o aditivo 1,8-diiodooctano (DIO) pode influenciar mudanças na conformação *trans* para *cis* nas unidades dos tiofenos do polímero poli[(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)-co-bitiofeno] (F8T2), Figura 1.4a. Na figura é representada a conformação *trans*, onde os átomos

de enxofre estão opostos entre si em relação a cadeia polimérica, já a configuração *cis* é caracterizada pelos dois átomos de enxofre estarem do mesmo lado da cadeia polimérica. Essas mudanças são possivelmente mediadas por interações eletrostáticas entre os átomos de iodo do DIO e os heteroátomos (nesse caso, átomos de enxofre) dos tiofenos [21]. Logo, para entender melhor os efeitos que os heteroátomos dos diferentes aditivos causam, foram estudados os efeitos dos aditivos 1,8-diiodooctano, 1,8-octanoditiol e octano, que contém dois iodos, contém dois enxofres e é um hidrocarboneto, respectivamente.

Como dito, outro tratamento amplamente utilizado é o tratamento térmico. Nesse trabalho foram utilizadas diferentes temperaturas para o tratamento térmico, uma vez que este influencia no tempo de evaporação do solvente, além de influenciar na formação e nas propriedades do filme após seu crescimento.

Outro ponto de interesse foi justamente a composição dos polímeros, para tal, foram estudados, além do poli[(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)-co-bitiofeno] F8T2, os polímeros poli(9,9-dioctilfluoreno) PFO, poli(9,9-dioctilfluoreno-co-benzotiadiazol) F8BT e o poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) regioregular P3HT, que são formados, respectivamente, por bitiofenos e fluorenos, apenas fluorenos, fluorenos e benzotiadiazol e apenas politiofenos. Dessa forma, seria possível isolar as contribuições de cada grupo isolado e combinados com grupos que permitem ou não a mudança entre conformações relativas à posição dos enxofres nas cadeias poliméricas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

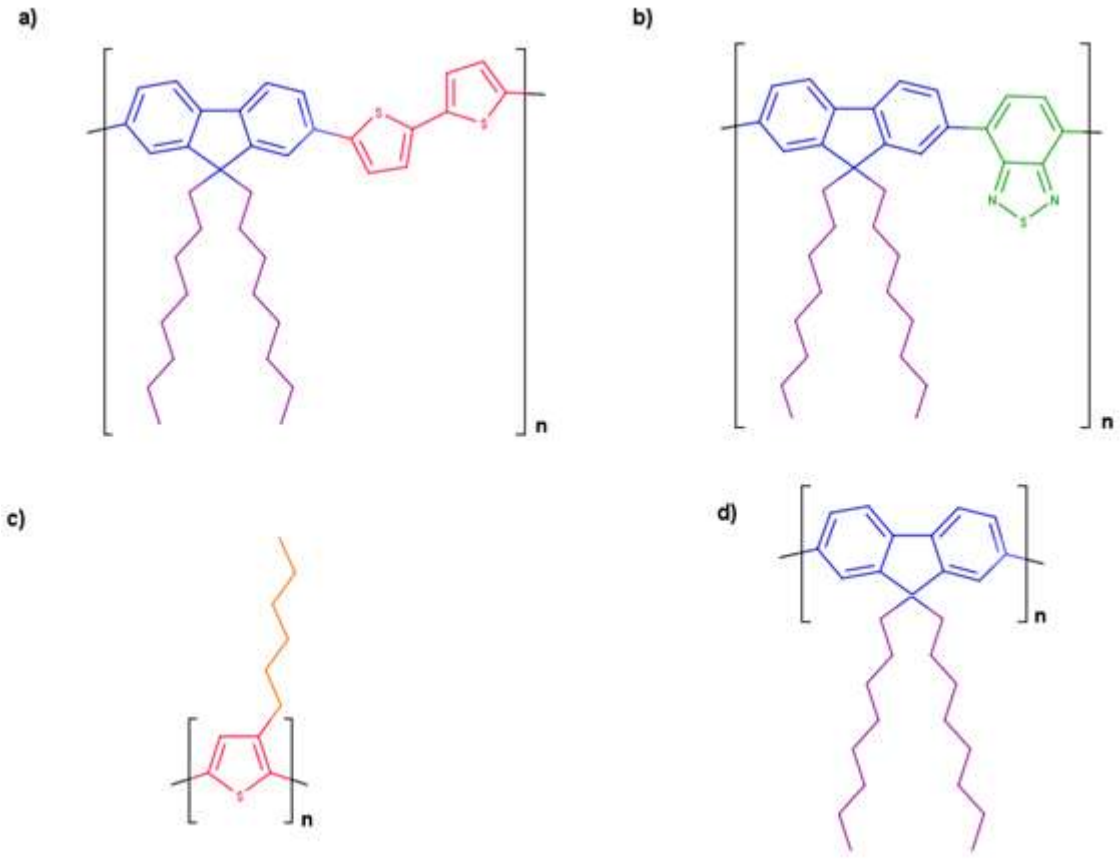

Figura 1.4 Materiais escolhidos para este trabalho. a) F8T2 b) F8BT c) rrP3HT d) PFO

Na Figura 1.4 estão destacados os grupos funcionais de cada polímero. Em azul, estão os fluorenos que, junto aos grupos octil, em roxo, formam as unidades F8 do F8T2 (a) e F8BT (b). Em vermelho estão os tiofenos; em laranja, o hexil; e em verde o benzotiadiazol (BT).

Em outras palavras, o F8T2 possui dois grupos principais, o F8 e T2, sendo que este último é o responsável pelas transições *cis-trans*. A comparação com o F8BT se faz ao retirar o grupo T2 e trocá-lo pelo grupo BT, que não apresenta transições *cis-trans*, mas mantém átomos de enxofre em sua composição. Dessa forma se retiraria apenas o parâmetro conformacional. O uso do P3HT seria uma forma de retirar o grupo F que não seria influenciado pelo aditivo, deixando somente a parte do composto suscetível a transições, sendo formado exclusivamente por meros contendo tiofenos. Por outro lado, a escolha do PFO se deu como forma de controle, já que não possui mudanças conformacionais ou heteroátomos de enxofre em sua composição.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Finalmente, a introdução do polímero isolante polimetilmetacrilato (PMMA) foi estudada, pois este alteraria a estrutura interna do filme fino formado, sem interagir química ou eletricamente com os materiais semicondutores.

1.2 Objetivos

O principal objetivo foi comparar os efeitos que tratamentos térmicos, o uso do polímero isolante PMMA e o uso de diferentes aditivos têm sobre polímeros relacionados entre si e, assim, determinar de forma clara suas influências sobre os mesmos. Os objetivos específicos são, então:

- Determinar a influência que os diferentes tratamentos térmicos têm sobre as propriedades ópticas e elétricas dos filmes, como absorção e fotoluminescência.
- Fazer o mesmo para filmes contendo o polímero isolante PMMA em diferentes concentrações.
- Estudar como o uso de determinadas concentrações de diferentes aditivos altera as propriedades ópticas e elétricas de polímeros relacionados entre si.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

2
Fundamentos teóricos

Neste capítulo são apresentados os conceitos teóricos referentes aos polímeros conjugados, ao transporte de carga nos semicondutores orgânicos e ao funcionamento dos dispositivos OPV.

2.1
Propriedades dos polímeros conjugados

Os semicondutores orgânicos podem ser divididos entre aqueles que formam cristais moleculares e aqueles que formam filmes amorfos. Ainda, podem se dividir em pequenas moléculas e polímeros que são constituídos por uma cadeia principal de carbonos com ligações duplas e simples alternadas. As moléculas pequenas são frequentemente depositadas por evaporação térmica [22] e os polímeros conjugados [1], por sua vez, são em maioria solúveis em solventes orgânicos e usualmente depositados por técnicas como *spin-coating* [1], [23]. Na Figura 2.1 são representadas algumas estruturas moleculares de pequenas moléculas e polímeros conjugados. Para o interesse deste trabalho se dará ênfase ao último grupo.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

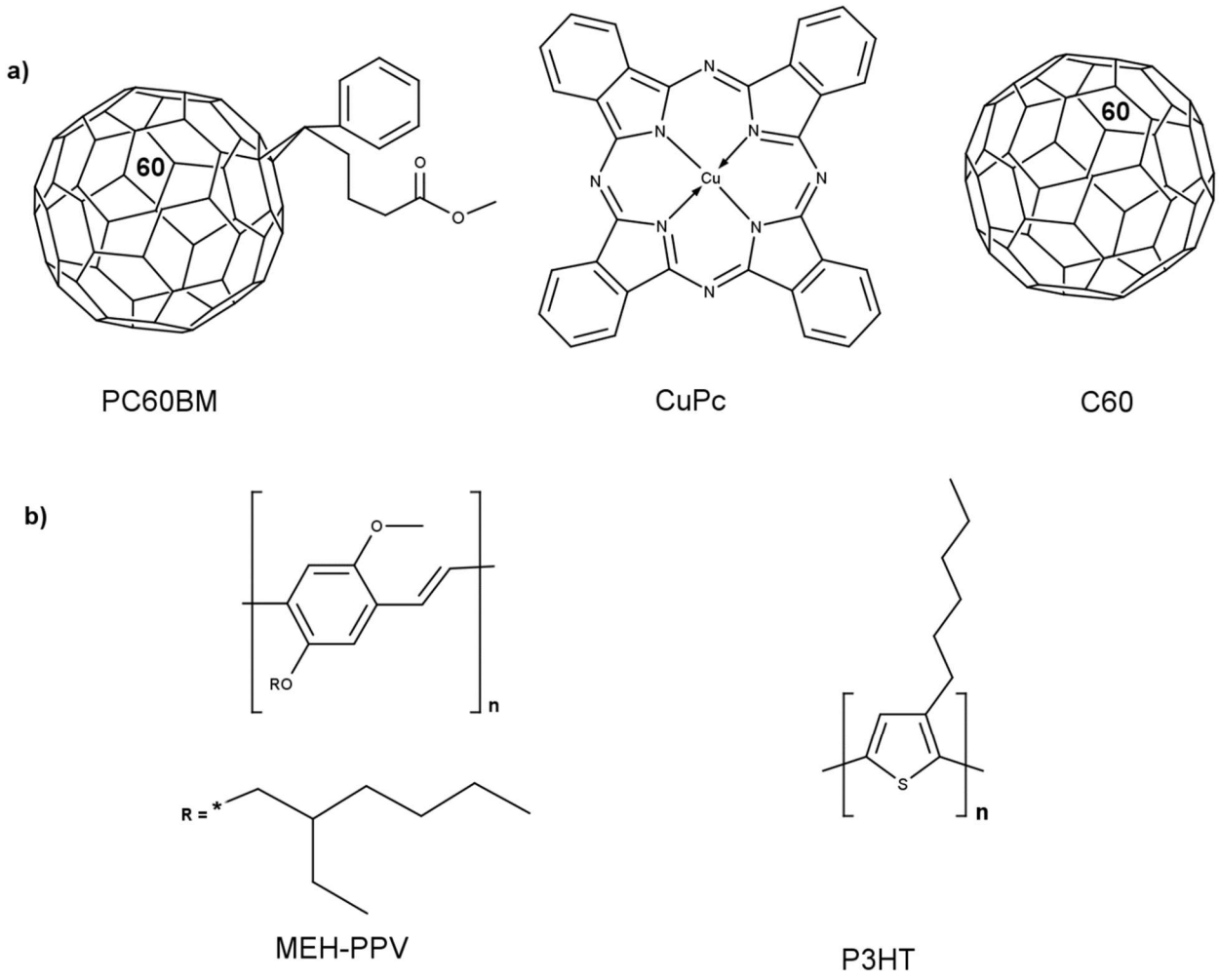

Figura 2.1 a) Derivados de fulereno e pequena molécula e b) alguns polímeros conjugados.

A estrutura desses materiais está baseada no átomo de carbono, cujo estado fundamental possui seis elétrons que se encontram distribuídos da seguinte forma: dois fortemente ligados no orbital *1s*, dois no orbital *2s*, e os outros dois estão distribuídos em dois dos três orbitais *p*, e organizados de acordo com a regra de Hund. Nas moléculas baseadas em carbono, a energia total da ligação pode ser reduzida pela hibridização entre o orbital *2s* e os orbitais *2p.* Nesse caso, se tem três possíveis configurações [24]: os orbitais sp^3 tetraédrico, uma configuração trigonal planar sp^2 ou uma linear sp. Na Figura 2.2 é apresentado um diagrama esquemático dos níveis de energia para cada hibridização.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

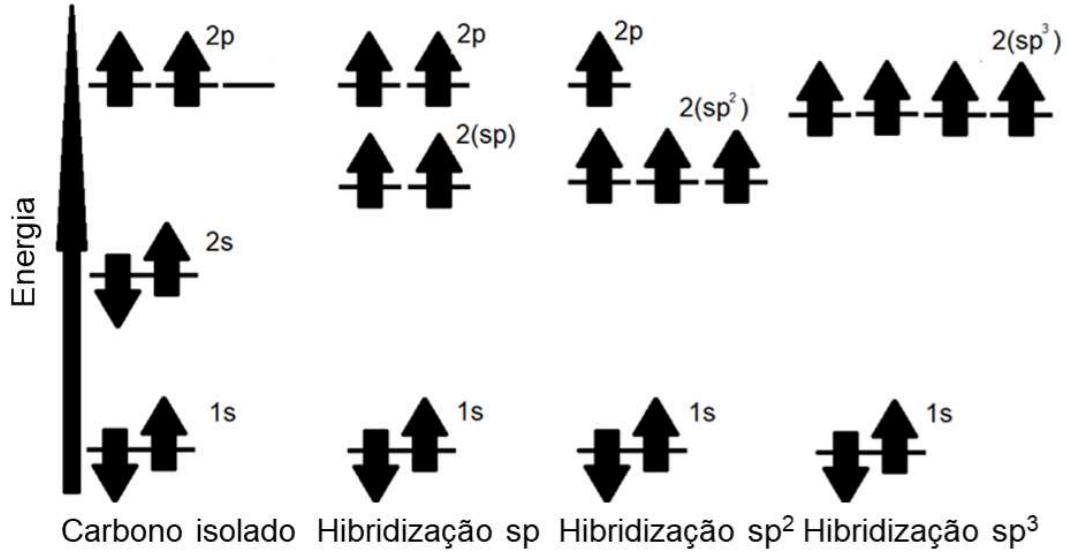

Figura 2.2 Hibridização dos orbitais atômicos do carbono [25]

Um exemplo simplificado para entender os polímeros conjugados é o estudo da molécula de etileno (C_2H_4), representada na Figura 2.3. Nessa molécula, o orbital 2s e dois orbitais 2p se hibridizam, formando três orbitais sp^2. Destes, dois são compartilhados com os átomos de hidrogênio e o terceiro, com o átomo de carbono vizinho. As ligações formadas pelos orbitais sp^2, responsáveis pela estrutura da cadeia polimérica nos polímeros, são do tipo sigma (σ) e estão contidas no mesmo plano. O quarto orbital de valência do carbono, $2p_z$, encontra-se localizado perpendicular ao plano da cadeia polimérica e é compartilhado com o orbital $2p_z$ do carbono vizinho, formando a ligação π.

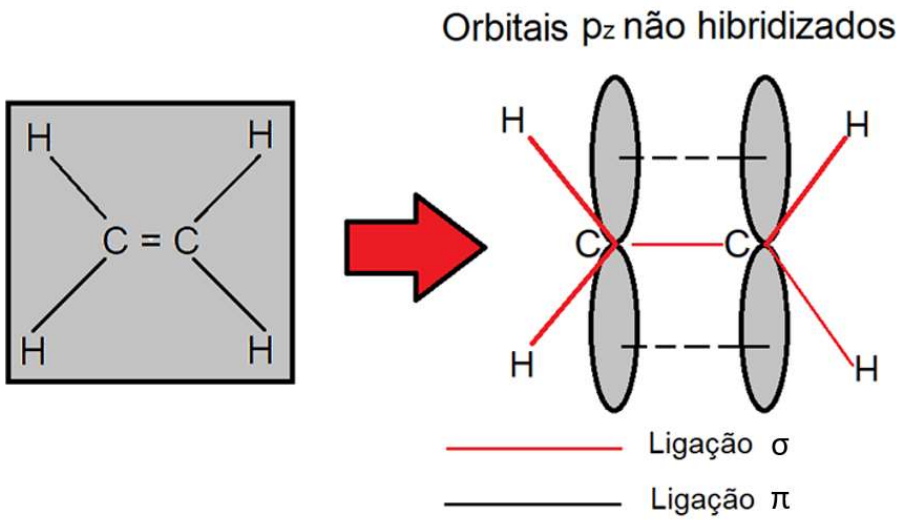

Figura 2.3 Diagrama da molécula de etileno com as ligações σ e π [24].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Conforme é apresentado na Figura 2.4, devido à natureza probabilística da função de onda que descreve os elétrons nos orbitais moleculares, se tem que quando os orbitais de dois átomos interagem, há dois outros orbitais resultantes. O orbital resultante de menor energia é chamado de orbital ligante e o de maior energia é chamado de orbital antiligante. Para o caso da interação entre orbitais p_z os orbitais resultantes são, respectivamente, π e π*. O mesmo acontece para os orbitais sp^2, com as ligações divididas em σ e σ*. As energias de transição entre os orbitais σ e σ* são maiores que a energia de Boltzmann à temperatura ambiente ($2{,}5 \times 10^{-5}\ eV$) e também maiores que as energias de transição correspondentes aos orbitais π e π*. Assim, como a energia entre os orbitais π-π* é menor, a transição π-π* dos estados excitados é favorecida e, consequentemente, o transporte está relacionado a esses orbitais. Na eletrônica orgânica, o orbital molecular π é o orbital molecular ocupado de maior energia (*Highest occupied molecular orbital, HOMO*) e o π*, o orbital não ocupado de menor energia (*Lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO). A diferença de energias entre o HOMO e o LUMO define a energia do gap do material [24].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

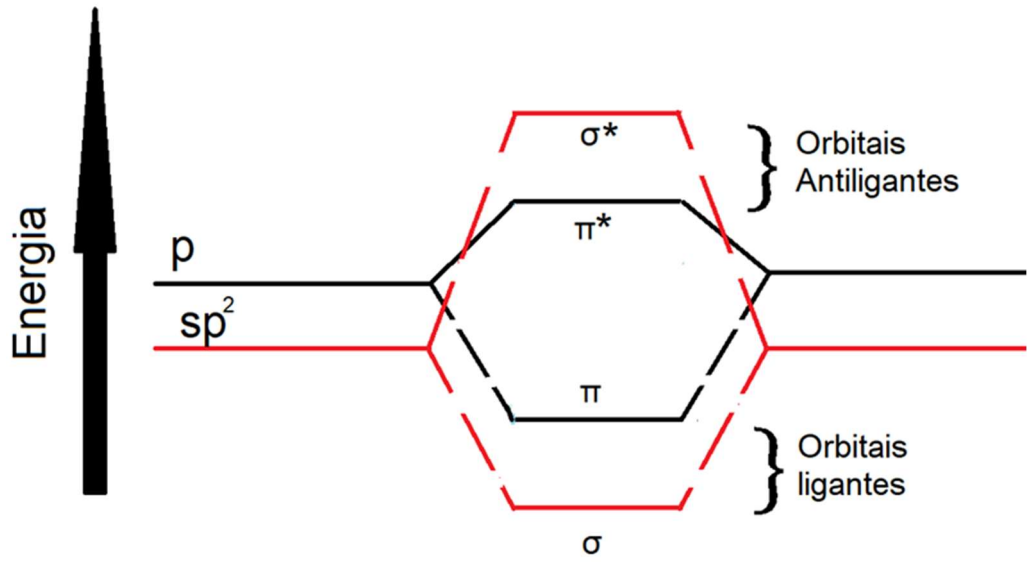

Figura 2.4 Diagrama das energias de ligação numa molécula, onde o gap do material é definido pela diferença das energias entre π*-π [24].

Os polímeros conjugados a repetição, pelo menos 100 vezes, de uma unidade molecular (mero) [24]. Quando a cadeia é formada pela repetição de uma mesma unidade, recebe o nome de homopolímero e caso seja formado por duas diferentes unidades, recebe o nome de copolímero. Frequentemente a cadeia principal é formada por anéis aromáticos e também é constituída por ligações alternadas entre

duplas e simples. Para melhorar a solubilidade desses materiais em solventes orgânicos, são adicionadas cadeias laterais cujas interações, em muitos casos, estão relacionadas à morfologia [26]. A diferença com as cadeias principais conjugadas com suas ligações π deslocalizadas, as ramificações alquilas não contribuem diretamente para o transporte de cargas em semicondutores orgânicos [27]. Em contraste as ramificações alquilas curtas e lineares incrementam a cristalinidade e as interações $\pi - \pi$, e usualmente levam a maiores mobilidades de portadores de carga. Estas cadeias laterais não só influenciam a cristalinidade e a solubilidade, assim como a estabilidade do dispositivo a longo prazo [28].

Para desenvolver dispositivos eficientes e estáveis é importante entender as propriedades dos semicondutores orgânicos conjugados e as suas diferenças em relação aos semicondutores tradicionais. Entre as diferenças desses dois grupos, está a constante dielétrica (ϵ_r), uma quantidade que relaciona a resposta dos portadores de carga em presença de um campo elétrico. Os semicondutores inorgânicos têm uma constante dielétrica $\epsilon \approx 11$, o que representa para esse tipo de materiais que a interação entre os portadores de carga é fraca. Para os semicondutores orgânicos esse valor é menor, $\epsilon_r \approx 3 - 4$, o que significa que para os portadores de carga, interações como a de Coulomb são importantes.

De forma análoga aos semicondutores inorgânicos, os semicondutores orgânicos (SO) podem ser classificados como transportadores de buracos (tipo-p) ou transportadores majoritários de elétrons (tipo-n), dependendo de suas características. Os portadores de carga em SO também são chamados de pólarons. O pólaron é constituído pelo portador da carga em conjunto com a deformação que o mesmo causa no meio, já que as cargas elétricas se encontram em um material orgânico, que é altamente polarizável. Ainda, a maioria dos SO apresenta estruturas amorfas, onde o transporte de cargas é descrito através do modelo de *hopping* o qual é ativado termicamente e é descrito por meio de uma distribuição de estado localizado. Os detalhes deste tipo de transporte serão vistos a seguir.

2.2
Transporte de cargas nos polímeros conjugados

O transporte de carga nos semicondutores orgânicos está relacionado pela transferência de um elétron do LUMO de um sítio doador de elétrons ao LUMO

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

vazio de um sítio aceitador de elétrons, sendo um sítio entendido como uma molécula ou segmento de uma cadeia polimérica. Para uma temperatura $T = 0\ K$, um elétron ou um buraco pode se movimentar coerentemente nas bandas construídas a partir dos orbitais HOMO e LUMO com a condição que não exista desordem estática. Com o aumento da temperatura, aumentam as vibrações da rede descritas pelas vibrações entre as moléculas (fônons). Desse modo os efeitos de dispersão na rede começam a ser importantes. Se o acoplamento entre cadeias for comparável com o acoplamento eletrônico entre os sítios, então os processos de condução já não podem ser descritos por o modelo de bandas. Nesse caso, o modelo de *hopping* é mais apropriado.

Dependendo dos diferentes acoplamentos que descrevem o transporte nos SO, diferentes modelos foram desenvolvidos, como o modelo de bandas e o modelo de hopping de pólarons. Entre esses acoplamentos há o acoplamento eletrônico molecular, acoplamentos entre moléculas e nas moléculas, assim como a desordem entre elas. Esses resultados podem ser descritos usando o Hamiltoniano da equação 2.1, onde não são consideradas as correlações elétron-elétron e uma baixa densidade de portadores de carga.

$$\boldsymbol{H = H_0 + H_1 + H_2 + H_3 + H_4} \tag{2.1}$$

$$\boldsymbol{H_0 = \sum_n \epsilon_n a_n^\dagger a_n + \sum_\lambda \hbar\omega_\lambda \left(b_n^\dagger b_\lambda + \frac{1}{2}\right)}$$

Termo de excitação eletrônica e vibracional

$$\boldsymbol{H_1 = \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J_{n,m}\, a_n^\dagger a_n}$$

Termo de transferência de elétrons

$$\boldsymbol{H_2 = \sum_n \sum_\lambda g_{n\lambda}^2\, \hbar\omega_\lambda a_n^\dagger a_n (b_\lambda - b_n^\dagger)}$$

Termo da desordem dinâmica diagonal

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

$$\boldsymbol{H_3 = \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} \sum_{\lambda} f^2_{nm\lambda}\, \hbar\omega_\lambda a_n^\dagger a_m (b_\lambda - b_n^\dagger)}$$ Termo da desordem dinâmica fora da diagonal

$$\boldsymbol{H_4 = \sum_{n} \delta\epsilon_n a_n^\dagger a_m + \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} \delta J_{mn} a_n^\dagger a_m}$$ Termo da desordem estática fora e na diagonal

Com:

$a_n^\dagger a_n$ como os operadores criação e aniquilação para um elétron no orbital de energia ϵ_n no sítio molecular n.

$b_n^\dagger b_n$ São os operadores de criação e aniquilação para o modo vibracional de energia $\hbar_\lambda$.

ϵ_n é a energia de uma rede perfeitamente ordenada e $\delta\epsilon_n$ é a variação devido à desordem estática.

J_{nm} é a interação eletrônica entre o sítio *m* e o sítio *n* na perfeita ordem da rede, e δJ_{nm} é a variação devido à desordem estática.

$g_{n\lambda}$ e $f_{nm\lambda}$ são as constantes de acoplamento adimensional para o acoplamento elétron-fóton [29].

Nesse Hamiltoniano, H representa a energia total das moléculas excitadas eletronicamente e vibracionalmente, sem considerar seu acoplamento. H_1 representa a energia de transferência de uma molécula i para outra molécula j. As interações representadas por H_2 e H_3, respectivamente, descrevem a desordem dinâmica devido aos efeitos da excitação eletrônica e vibracional que acontecem na cadeia (víbrons) e entre as cadeias (fônons). Finalmente, H_4 descreve a desordem estática (independente da vibração) que relaciona a mudança de energia devido às variações da estrutura do filme. Nesta subseção são discutidos os diferentes modelos que descrevem cada regime de energia.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

2.2.1
Transporte de bandas

Se a interação entre os vizinhos mais próximos é grande em comparação à desordem dinâmica e estática, $H_1 > H_2, H_3, H_4$, então o transporte pode ser descrito pelo modelo de bandas. Esse regime se apresenta usualmente em sistemas ordenados, como os cristais moleculares a baixas temperaturas: naftaleno, antraceno, pentaceno, entre outros. Neste tipo de materiais o acoplamento eletrônico é menor que nos cristais inorgânicos e como resultado a largura das bandas de energia são menores, com valores entre 50 e $500\ meV$. A mobilidade μ depende da temperatura.

Um resultado experimental na medida da mobilidade em cristais de naftaleno para temperaturas entre 4 e $300\ K$ pode ser encontrado no trabalho de Warta e Karl [30] (Figura 2.5). Nesse trabalho se encontrou um aumento da mobilidade de buracos e elétrons com a diminuição da temperatura, conforme representado na equação 2.2, sendo que $0 < n < 3$ [31], [32] , com $n = 1.42$ para os elétrons e $n = 2.9$ para buracos.

$$\boldsymbol{\mu \propto T^{-n}} \tag{2.2}$$

Nesses materiais para temperaturas menores de $30\ K$, a mobilidade dos buracos satura ao redor de $200\ cm^2V^{-1}s^{-1}$, com uma dependência com o campo elétrico. Para valores próximos a $300\ K$ os valores de mobilidade estão na faixa de 1 a $10\ cm^2V^{-1}s^{-1}$. Essa diminuição se relacionada com o desvio de $\mu \propto T^{-n}$, levando desse modo a mudar o modelo de bandas para um modelo de transporte onde o acoplamento entre cadeias (fônons) é importante.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

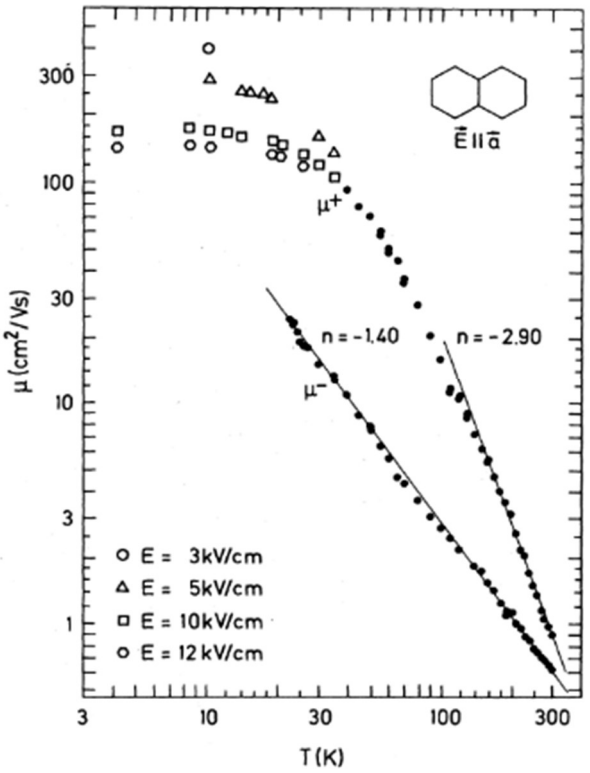

Figura 2.5 Mobilidades de elétrons e buracos medidas em naftaleno ultrapuro, tendo n_e, n_b valores de -2,9 e -1,4, respectivamente. Essa medida foi realizada paralela à direção cristalográfica a [30].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

2.2.2
Transporte de *hopping* para moléculas idênticas

Como foi mencionado anteriormente, no regime de altas temperaturas a contribuição de interações, produto da desordem dinâmica e estática (H_2, H_3, H_4), torna-se comparável à energia da interação dos vizinhos mais próximos $H_1 < H_2, H_3, H_4$. Deste modo o transporte não pode ser mais descrito pelo modelo de bandas. Nesse caso os portadores de carga são localizados e, em seu lugar, o modelo de pólarons é o que melhor descreve o transporte [33] é o que melhor descreve o transporte. Tal modelo é usado em analogia com a teoria desenvolvida por Marcus para a transferência de energia de uma molécula doadora a uma aceitadora em solução [34], [35].

Para começar essa discussão pode-se considerar um cristal molecular perfeitamente ordenado, onde a desordem estática é mínima $(H_4 = 0)$. Nesse caso, o portador de carga é localizado devido à desordem dinâmica. Assim, a energia de Van der Waals entre as moléculas é modificada devido a que a molécula carregada interage com moléculas próximas via processos entre as cadeias e de polarização. Assim, a transferência de carga é associada *hopping* de pólarons entre os sítios.

A transferência de carga está relacionada com a distorção da molécula e seu entorno, processo que geralmente é ativado termicamente e que precisa uma energia de reorganização (λ). Essa energia é definida como a soma das componentes das energias de organização internas e externas $\lambda = \lambda_{in} + \lambda_{ext}$. O termo de energia de organização interna está relacionado com a distorção intramolecular que acontece quando uma molécula se torna carregada. A mudança na energia molecular devido ao deslocamento intermolecular e a polarização é chamada de energia de organização externa. Na Figura 2.6 é representada a transferência de carga a partir do acoplamento na cadeia como a mudança de geometria (verde), relacionada como λ_{in}. A transferência de carga como consequência do acoplamento com as moléculas próximas, λ_{ext} (azul), representa a energia de reorganização das cadeias.

Figura 2.6 Representação da transferência de carga através da energia de reorganização. Para o primeiro caso (verde), a transferência de carga é apresentada como a mudança de geometria da molécula. No azul, a transferência de carga é descrita como o acoplamento entre cadeias mudando sua geometria [36].

Austin e Mott [33] descreveram a diferença de energia numa molécula com e sem distorção causada pela adição de um elétron, chamada de energia de ligação do pólarons E_p. Nesse trabalho é considerada uma molécula com coordenada Q_1 e com energia potencial $E_1(Q_1) = AQ_1^2$. Quando a molécula recebe um elétron sua energia é modificada por um fator $-BQ_1$, mudando seu ponto de equilíbrio para uma nova coordenada Q_0. Essa mudança pode ser escrita da forma $E_1(Q_1) = AQ_1^2 - \mathrm{B}Q_1$. Pode-se calcular o mínimo da energia calculando $dE_1/dQ_1 = 0$, assim, $Q_0 = B/2A$. Portanto, a energia de ligação do pólaron E_b será $E_1(B/2A) = -B^2/2A = -AQ_0^2$. No caso em que o pólaron passa de uma posição 1 a uma posição 2, será necessária uma energia de ativação (energia mínima para reorganização E_{min}^{reorg}) de metade da energia de ligação do pólaron $E_{min}^{reorg} = \left(\frac{1}{2}\right) AQ_0^2 = (1/2)E_b$, com uma probabilidade de que o elétron salte de uma molécula a outra é proporcional a $exp\left(-\frac{E_b}{2KT}\right)$.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

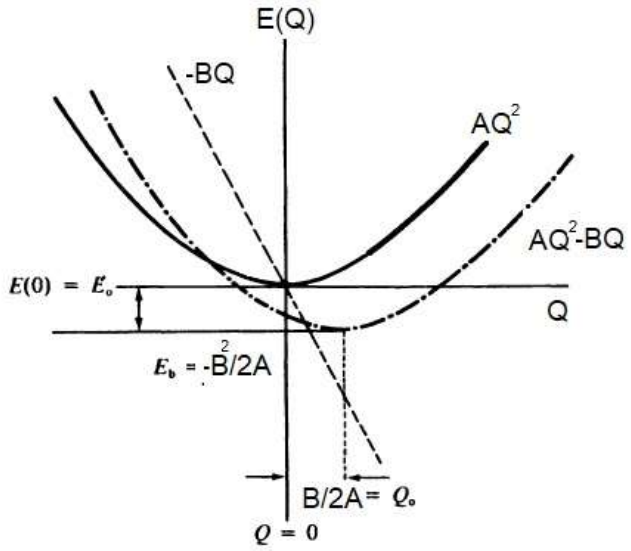

Figura 2.7 Representação do potencial elástico (centrado na origem) produzido pela distorção da rede e um potencial adicional produto da mudança na ligação da molécula. A diferença das energias representa a energia de ligação do pólaron (E_b) [35].

No modelo anterior, a interação sítio a sítio, representada pela integral de transferência (J), foi escolhida como zero. Entretanto, com essa suposição o transporte de cargas não aconteceria. Para resolver este problema, é escolhida uma aproximação para pequenos valores de J com a energia do pólaron menor que a energia térmica KT. Assim, pode-se escrever a eficiência da taxa do *hopping* como

$$\boldsymbol{K_{ET} = \frac{J^2}{\hbar}\sqrt{\frac{\pi}{2E_{pol}KT}}\,exp\left(-\frac{E_{pol}}{2KT}\right)}, \tag{2.3}$$

Usando a relação de Einstein $\mu = eD/KT$ com e sendo a carga do elétron, D a constante de difusão representada como $^1/_{2n}\,K_{ET}a^2$, sendo $n = 3$ a dimensionalidade do cristal e a a distância dos sítios na rede. Assim, é possível calcular a mobilidade:

$$\boldsymbol{\mu = \frac{ea^2j^2}{6\hbar(KT)^{3/2}}\sqrt{\frac{\pi}{2E_{pol}}}\,exp\left(-\frac{E_{pol}}{2KT}\right)} \tag{2.4}$$

Note que a equação anterior se afasta da relação tipo Arrhenius quando $T \gg E_{pol}/2K$, onde o valor de $T^{-\frac{3}{2}}$ é dominante. Porém, como foi mencionado anteriormente, os valores para baixas temperaturas (T $\ll$ 300 K), a mobilidade é

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

caracterizada pela relação $\mu \propto T^{-n}$, indicando que o transporte é descrito pelo modelo de bandas. À medida que a temperatura aumenta, essa contribuição diminui até chegar em um mínimo onde o modelo de *hopping* termicamente ativado $\mu \propto e^{-\frac{E}{KT}}$ começa a crescer para finalmente entrar no regime onde a mobilidade tem uma dependência com a temperatura de $T^{-\frac{3}{2}}$. Esses resultados são relacionados na Figura 2.8.

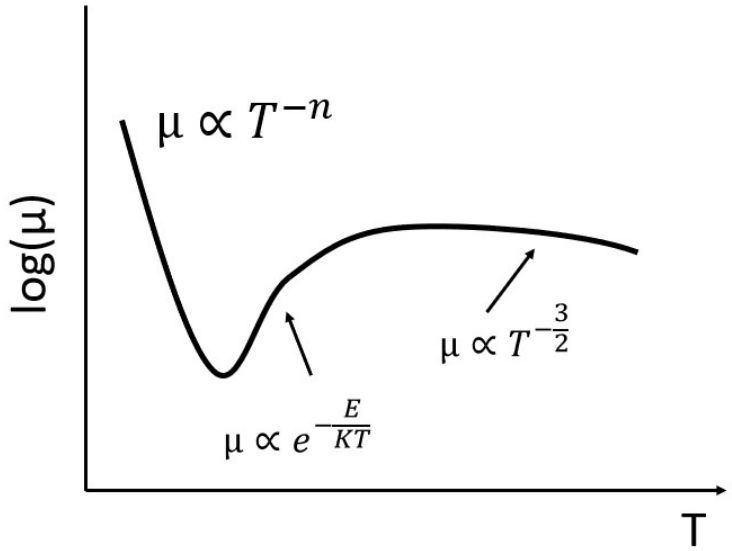

Figura 2.8 Representação da mobilidade em função da temperatura para um acoplamento elétron-fônon [37].

2.3 Teoria de Spano

Na atualidade os processos de transporte e energia nos polímeros conjugados continuam sendo objetivo de diferentes pesquisas, com o intuito de obter células solares orgânicas e OLEDs com uma maior eficiência. Uma das primeiras teorias que estudou o efeito da agregação molecular e a reposta óptica foi a desenvolvida por Kasha [38]. O grupo de Spano tem desenvolvido sua teoria de agregados J-H e que descreve como a progressão de Franck-Condon de um cromóforo isolado é distorcido quando faz parte de uma agregação (domínios organizados)[39].

Nos polímeros, as diferentes interações entre as moléculas induzem estados deslocalizados, o que resulta em deslocamentos de energia para o vermelho (azul) do pico principal nos agregados J (H). Na Figura 2.9 são representados três tipos de agregados. Nos agregados tipo J, os cromóforos vizinhos são ordenados numa configuração cabeça cauda, o que dá como resultado um acoplamento excitônico

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

negativo. Nos agregados tipo H, os cromóforos vizinhos mais próximos são organizados lado a lado, o que resulta num acoplamento excitônico positivo. Finalmente pode se dar uma configuração onde as contribuições das interações entre as cadeias poliméricas levem à formação simultânea de agregados H-J [40].

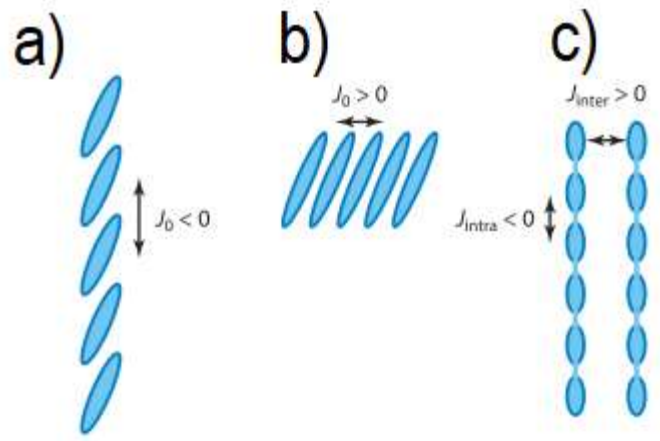

Figura 2.9 Orientações moleculares convencionais dos agregados a) J , b) H e c) H-J [40]

A teoria de Spano permite predizer teoricamente como os espectros de absorção e fotoluminescência mudam dependendo do grau do acoplamento eletrônico entre os cromóforos, assim como da temperatura e da desordem. O acoplamento eletrônico W pode ser descrito pelas intensidades dos dois primeiros picos vibracionais do espectro de absorção A_{00} e, A_{01} onde os valores pequenos de W são relacionados com um maior comprimento de conjugação das cadeias poliméricas e, desse modo, com uma diminuição do valor do gap de energia β. Na equação 2.5, E_p representa a energia vibracional intermolecular da cadeia polimérica. Para o P3HT o valor de E_p é 0.18 eV.

$$\boldsymbol{W = \frac{E_p\left(1 - \sqrt{A_{00}^{Ab}/A_{01}^{Ab}}\right)}{0.24 + 0.073\sqrt{A_{00}^{Ab}/A_{01}^{Ab}}}} \qquad (2.5)$$

Do mesmo modo, no espectro de fotoluminescência a razão dos picos análogos I_{00}^{pl}/I_{01}^{pl} decresce nos agregados J e aumenta nos agregados H com o incremento da temperatura ou da desordem. Nos agregados tipo J existe uma

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

relação linear entre a razão das intensidades I_{00}^{pl}/I_{01}^{pl} e o comprimento de coerência do éxciton (L_{coe}). Assim, e de acordo com essa teoria, a diminuição das intensidades das razões dos picos estão relacionadas com a localização do éxciton, que se relaciona, por sua vez, com um incremento da desordem ou da temperatura. A coerência do éxciton frequentemente é medida com o número de moléculas conectadas coerentemente. Desse ponto de vista, valores grandes de L_{coe} estão relacionados com altos valores de mobilidade, o que poderia levar, por exemplo a dispositivos fotovoltaicos eficientes. A dificuldade de atingir grandes valores de coerência em domínios moleculares é a dependência que esta apresenta em relação à desordem estática e às flutuações térmicas. Desse modo, valores grandes de L_{coe} estão relacionados com amostras ultrapuras, assim como amostras em baixas temperaturas [41].

Usando o modelo de Spano é possível determinar os valores de dispersão dos sítios energéticos.

$$\boldsymbol{\sigma = \frac{2e^{-2}W^2\left(1-\frac{0,39W}{E_p}\right)^2\left(I_{00}^{pl}/I_{01}^{pl}\right)}{\left(1-0,24\frac{W}{E_p}\right)^2}} \tag{2.6}$$

Onde W é o acoplamento excitônico, E_p é a energia vibracional intermolecular, I_{00}^{pl} é a intensidade do pico de transição eletrônica $\pi - \pi^*$ e I_{01}^{pl}, a intensidade do pico correspondente à vibração do anel. Os valores de σ foram calculados com os valores de W, determinados com os espectros de absorção e os valores das intensidades dos espectros de fotoluminescência [42].

Em diferentes sistemas, como nos filmes de (poli-p-fenilenovinileno) (PPV) e poli[2-metoxi-5-(2-etilexiloxi)-1,4-fenilenovinileno) (MEH-PPV), tem se observado que a razão dos picos de fotoluminescência decresce com a temperatura e a desordem. Assim, nesses materiais a formação de agregados tipo J é atribuída ao aumento do ordenamento e do acoplamento na cadeia. Muitos sistemas, porém, podem apresentar resultados diferentes. Para o caso do P3HT a formação de agregados é dominada pela microestrutura do material. Os filmes desse polímero

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

depositados a partir de soluções em solventes como o clorobenzeno apresentam espectros de absorção e fotoluminescência que indicam a formação de agregados tipo H. No entanto, em casos particulares como os nanofios de P3HT usando tolueno como solvente, tem se encontrado a formação de agregados tipo J [43]. Nesse caso o aumento do comprimento de conjugação das cadeias poliméricas está relacionado com o incremento das interações na cadeia. Desse modo é possível controlar a formação de agregados tipo J e tipo H pelo controle da microestrutura do polímero.

2.4 Medidas Ópticas

Como visto, nos polímeros os elétrons ocupam orbitais moleculares onde o último orbital ocupado é chamado orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO, *highest occupied molecular orbital*). Em polímeros no estado excitado, quando ocorre a absorção de energia, os elétrons são promovidos para um orbital vazio, preenchendo o que corresponde ao orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*). Assim, átomos ou moléculas podem emitir luz quando elétrons decaem para o estado fundamental.

O diagrama de Jablonski, apresentado na Figura 2.10, exibe a absorção de fótons e os possíveis processos de decaimento: conversão interna, fluorescência, cruzamento intersistema e fosforescência. No estado fundamental S_0, a absorção de um fóton, que dura em torno de $10^{-15}s$, pode levar as moléculas para um dos níveis vibracionais de um estado eletrônico excitado, como o S_1, de onde ocorre o posterior decaimento. Essa absorção ocorre apenas se a energia do fóton é igual à diferença entre as energias dos estados inicial e final.

Os possíveis processos subsequentes de decaimentos radiativos e não radiativos são descritos a seguir:

Conversão Interna: é um decaimento não-radiativo entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin. Em sólidos, este processo é seguido por uma relaxação vibracional para o nível mais baixo do estado eletrônico final com tempo de decaimento característico de 0,1 a 10ps.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

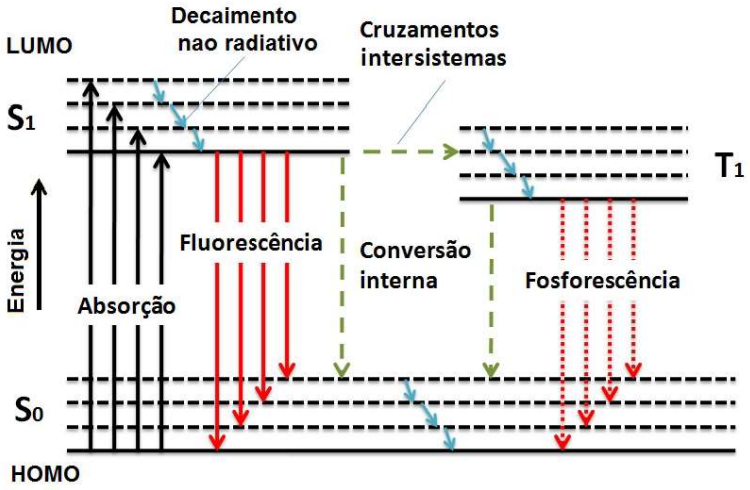

Figura 2.10 Diagrama de Jablonski apresentando as transições eletrônicas possíveis quando uma molécula absorve energia [44]

Fluorescência: no diagrama representado na Figura 2.10, a emissão de fótons é originada pela relaxação $S_1 \rightarrow S_0$. A emissão fluorescente ocorre a partir de S_1 e não depende do comprimento de onda de excitação. De forma geral o espectro de emissão é um "espelho" do espectro de absorção. No entanto, o espectro de fluorescência está localizado em comprimentos de onda maiores (com energias mais baixas) em relação ao espectro de absorção dada à perda de energia no estado excitado (relaxação vibracional). De acordo com a regra de Stokes (uma observação empírica anterior ao diagrama de Jablonski), o comprimento da onda de emissão de fluorescência deve ser sempre maior que o da absorção. Entretanto, na maioria dos casos, o espectro de absorção se sobrepõe parcialmente ao espectro de fluorescência. Ou seja, uma fração de luz é emitida em comprimento de onda menor que o da luz absorvida. Tal observação parece estar, num primeiro momento, em contradição com o princípio da conservação da energia. Contudo, isto pode ser explicado pelo fato de que à temperatura ambiente, uma pequena fração de moléculas está num nível vibracional maior que o nível 0 para o estado eletrônico excitado (distribuição entre os níveis de energia de acordo com a lei de Boltzmann), tanto no estado fundamental como no estado excitado. O tempo de decaimento característico para a emissão de um fóton é de 1 a 10ns.

Cruzamento Intersistema CIS: é uma transição não-radiativa entre dois níveis vibracionais isoenergéticos pertencentes aos estados eletrônicos de multiplicidades diferentes. Por exemplo, uma molécula excitada no menor nível vibracional do estado S_1 pode passar para o nível vibracional isoenergético do

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

estado tripleto e, então, a relaxação vibracional a leva para o nível vibracional mais baixo de T_1. O cruzamento intersistema pode ser suficientemente rápido (10ps) para competir com outras rotas de decaimento a partir de S_1, como a fluorescência e a conversões não radiativas $S_1 \rightarrow S_0$.

Fosforescência: assim como na fluorescência, corresponde ao decaimento de um estado excitado para um estado de menor energia e, como já citado, tal transição é proibida pelas regras de spin, mas pode ser observada devido ao acoplamento spin-órbita e/ou ao acoplamento com estados vibracionais. Durante este processo, que pode ser consideravelmente mais lento em relação à fluorescência (>100ns), ocorrem numerosas colisões entre moléculas que favorecem o cruzamento intersistema e a relaxação vibracional em S_0.

2.5
Uso de solventes aditivos e de polímeros isolantes

O uso de aditivos solventes durante a fabricação de heterojunções vêm se tornando cada vez mais importante para induzir alterações morfológicas, de forma a melhorar o desempenho dos dispositivos [45–53]. Sabe-se que a conformação física das cadeias e a forma de empacotamento das cadeias em filmes finos alteram fortemente as propriedades eletrônicas e ópticas de polímeros conjugados. Como exemplo, é possível alterar grande parte da conformação de certos polímeros para que suas cadeias se tornem mais planares, melhorando o empilhamento e afetando diretamente medidas como a absorção óptica, a fotoluminescência e o transporte de cargas nos filmes [20],[54],[56]. Portanto, controlar as configurações planares em um polímero se torna crucial para aprimorar a performance dos dispositivos orgânicos.

As propriedades já foram estudadas especificamente para o polímero F8T2 [21] utilizando o aditivo DIO, encontrando que o DIO induz uma maior concentração de domínios ordenados dentro do filme e aumentando a mobilidades de buracos. Foi sugerido que, em sua conformação *cis*, o F8T2 seria mais planar, aumentando a deslocalização das cargas em sua cadeia. Por outro lado, a conformação *trans* introduziria uma diminuição local nos estados eletrônicos, prejudicando a condução nesses pontos. Através do uso do DIO foi possível manipular e aumentar a proporção de conformações *cis* em relação as conformações

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

trans. Esse estudo se tornou base para esta tese, como forma de comparação e base para que fossem feitas alterações dos polímeros e dos aditivos de forma controlada e sistemática.

Outra forma de alterar a morfologia interna dos filmes finos é misturar um polímero isolante em sua solução anteriormente a deposição. Presume-se que a presença do polímero isolante em determinadas quantidades ajude a organização do polímero semicondutor. Esta possibilidade já foi estudada no rrP3HT [56]. No trabalho citado foi apresentado um estudo da mobilidade de portadores de carga em filmes finos de rrP3HT modificados através da mistura do rrP3HT com o PMMA, com diferentes solventes e concentrações. Concluindo através de medidas de absorção e do modelo de Spano (que determina os valores de acoplamento excitônico W e as semilarguras da distribuição gaussiana de estados σ) que o comprimento de conjugação, a ordem, a cristalinidade e a mobilidade de portadores de carga foram aprimoradas nas blendas rrP3HT:PMMA. Sendo este trabalho também um ponto de comparação para os experimentos realizados nesta tese (explicado na seção 2.3).

2.6 Extração de portadores de carga por incremento linear da tensão (CELIV)

A técnica CELIV (*Charge carrier Extractor by Linearly Increasing Voltage*) consiste na extração de portadores de cargas por uma tensão que cresce linearmente e é uma poderosa ferramenta que nos permite determinar a mobilidade de portadores de carga de uma amostra semicondutora. Sendo uma variante da técnica TOF [31] e diferencia-se dela pelo fato de que o TOF não se aplica a amostras condutoras ou muito finas [57]. Esta técnica foi inicialmente desenvolvida por Juska et.al. para medir a mobilidade de carga do silício microcristalino [58]. Logo no ano 2002, Genevičius, K. et al. aplicaram a técnica CELIV em polímeros conjugados como o poli(3-octiltiofeno) [59]. E no ano 2003, o mesmo Genevičius, K. et al. desenvolveram a técnica photo-CELIV, onde além da aplicação de uma tensão, utiliza uma excitação óptica por laser [60].

Na medida CELIV, um sinal triangular de tensão é aplicado ao dispositivo por meio de um gerador de funções, a taxa de aumento da tensão A (V_{pp}/t_{rampa}) é

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

dada pela razão entre a tensão máxima aplicada Vpp e o tempo de duração da rampa t_{rampa}, o qual é o responsável por extrair os portadores de carga do dispositivo.

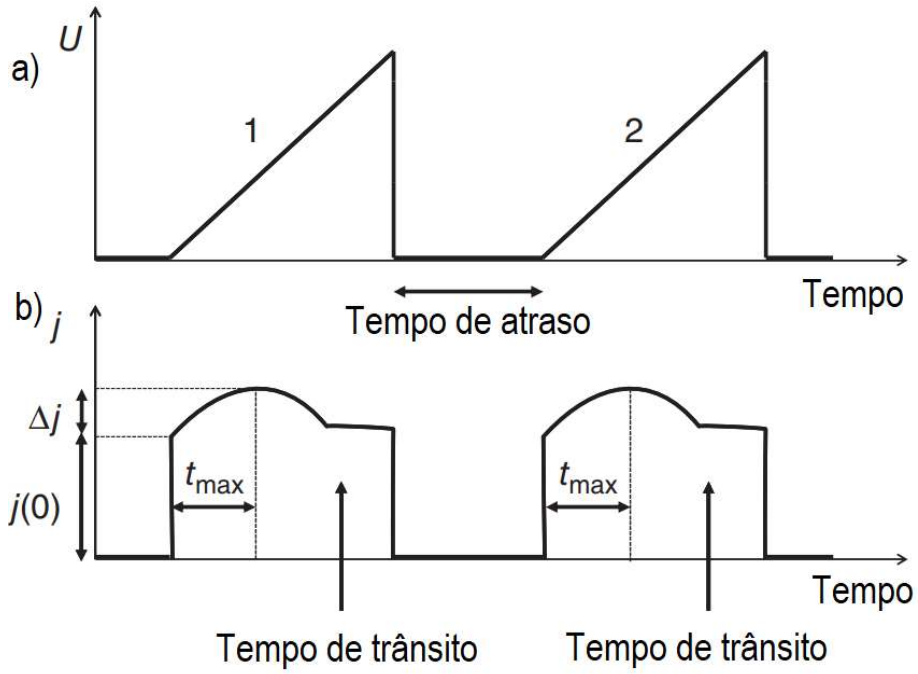

Figura 2.11 Ilustração da técnica CELIV, a. Relação temporal entre o trigger e a rampa de tensão. No gráfico encontra-se inserido a arquitetura do dispositivo b. Esquema da resposta da corrente do dispositivo após da aplicação da rampa de tensão.

Na Figura 2.11 é ilustrado o princípio de funcionamento da técnica. Para que seja possível realizar a medida de mobilidade com esta técnica (equação 2.7) é necessário que o material em exame possua um tempo de relaxação do dielétrico τ_σ (que é uma resposta dielétrica de um meio a um campo externo), maior que o tempo de trânsito t_{tr}, definido como aquele necessário para um portador gerado próximo à interface ser extraído pelo eletrodo da interface oposta. Esta condição limita o número de semicondutores orgânicos cuja mobilidade pode ser medida com esta técnica.

A corrente gerada no primeiro pulso de tensão precisa ser descartada devido a estar relacionada com a capacitância da amostra j(0). A inclinação inicial da corrente para qualquer valor da tensão está relacionada com a condutividade de bulk do material Δj. Durante a extração dos portadores de carga, o campo elétrico não é constante, o que afeta a estimativa do mesmo. No entanto, o tempo $t_{máx}$ no qual a corrente alcança seu valor máximo permite o cálculo da mobilidade μ, determinada pela seguinte equação:

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

$$\mu = \frac{2d^2}{3At_{max}^2\left(1 + \frac{0.36\Delta j}{j(0)}\right)} \tag{2.7}$$

onde d é a espessura do dispositivo, A é rampa de tensão [V/s], $t_{máx}$ é o tempo máximo de extração de portadores de carga e μ é a mobilidade.

As Figura 2.12 apresenta uma medida realizada em nosso laboratório usando as técnicas CELIV. O polímero utilizado foi o Poli(3-hexil-tiofeno) P3HT, e o dispositivo fabricado tem a seguinte estrutura: ITO/ rrP3HT/ Al.

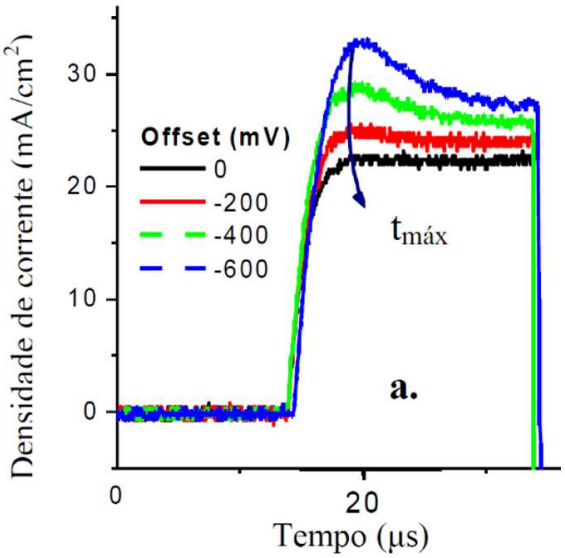

Figura 2.12 Medidas de CELIV

2.7
Dispositivos baseados em semicondutores orgânicos

Uma vez explicado o transporte, pode-se discutir o funcionamento dos dispositivos orgânicos. Os dispositivos em questão são, usualmente, formados pela sobreposição de camadas depositadas de filmes finos. Um filme fino é definido a partir da disposição física de um material no estado sólido, de tal forma que uma de suas dimensões (espessura) é muito menor do que as outras duas dimensões (largura e comprimento). Geralmente, um filme fino tem espessura menor que 1μm [61].

Existem diversas técnicas utilizadas para o crescimento de filmes finos, como *Physical Vapor Deposition* (PVD), onde os materiais são aquecidos até que evaporem ou sublimem de maneira controlada, *Chemical Vapor Deposition* (CVD),

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

onde o crescimento do filme é controlado por reações químicas em fase vapor, *spin-coating,* utilizado em deposições por meio de soluções, etc. Nesta tese, as técnicas de deposição utilizadas serão detalhadas no capítulo 3.

2.7.1
Células solares orgânicas

A partir do desenvolvimento dos semicondutores orgânicos, dispositivos fotovoltaicos foram fabricados. É importante entender um pouco do que já foi desenvolvido em células solares orgânicas.

Os primeiros dispositivos foram feitos com uma camada orgânica única entre dois eletrodos [59], [61], [62] e apresentavam uma baixa eficiência. Isso se deve, principalmente, à formação de armadilhas devido à desordem das cadeias poliméricas, assim como à recombinação dos portadores de carga.

Em 1986, os dispositivos orgânicos fotovoltaicos tiveram um avanço na eficiência devido ao trabalho de Tang [2]. A novidade desse dispositivo foi o design com uma bicamada orgânica na qual a separação do éxciton (um par elétron-buraco, ligado por uma força eletrostática) acontecia com uma maior eficiência quando comparada com a interface orgânico-metal. Com essa nova arquitetura, os dispositivos fotovoltaicos orgânicos obtiveram uma eficiência ao redor de 1%, resultado dez vezes maior do que os obtidos anteriormente. Na Figura 2.13 é representado o dispositivo usado por Tang, que além de ilustrativa é importante, porque nosso trabalho foi realizado com uma arquitetura similar.

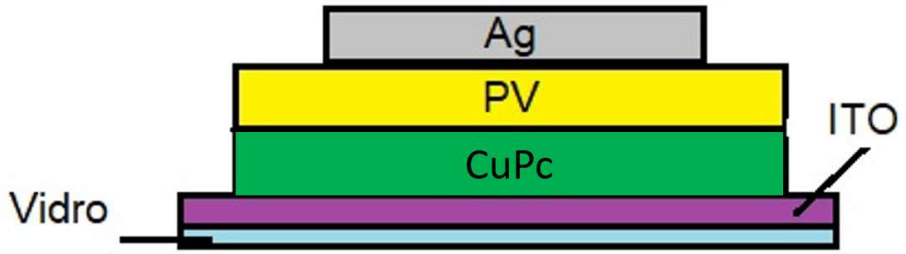

Figura 2.13 Representação do dispositivo usado por Tang, com uma arquitetura em bicamada [2].

O dispositivo fabricado por Tang apresentava uma bicamada 30 nm de CuPc (ftalocianina de cobre) evaporado termicamente acima do eletrodo transparente ITO (óxido de índio dopado com estanho). Em uma célula solar com estrutura bicamada, a eficiência da fotogeração de cargas depende fracamente do campo aplicado, ao

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

contrário do que ocorre nas células solares monocamada. Para a camada seguinte, foram depositados 50 nm de PV (perileno tetracarboxil), também termicamente depositado, e finalmente como eletrodo opaco foi usado prata. As medidas nesse dispositivo foram feitas com um simulador solar com iluminação AM2 (75 mW/cm^2), obtendo-se uma eficiência 0,95%.

Os resultados obtidos na estrutura bicamada eram melhores que os anteriores, mas não significativamente. Em 1992, N.S Sariciftci [63] obteve uma diminuição do tempo de transferência do elétron fotoinduzido do polímero conjugado poli((2-metoxi-5-(2′-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno vinileno) MEH-PPV, doador de elétrons, ao material C_{60} (buckminsterfulereno), aceitador de elétrons, na ordem de $10^{-12}s$ em baixas temperaturas. Esse resultado teve importantes implicações para os dispositivos fotovoltaicos, já que a adição de 1% de C_{60} dentro da matriz de MEH-PPV aumentou a fotocorrente em uma ordem de grandeza [64]. Além disso, o uso do C_{60} chamou a atenção para a síntese de materiais derivados e novos materiais aceitadores de elétrons. Um exemplo é o PCBM, o qual é solúvel em solventes orgânicos como o clorobenzeno [65].

Posteriormente, G.Yu [66] começou a fabricação de dispositivos usando como camada ativa uma heterojunção de volume (bulk Heterojuntion-BHJ) dos materiais doador e aceitador de elétrons. A estrutura utilizada nesse dispositivo foi realizada através da fabricação da blenda de MHE-PPV:PCBM (Figura 2.14) dissolvida em xileno, depositada entre dois eletrodos: um transparente (ITO), e um opaco (Al).

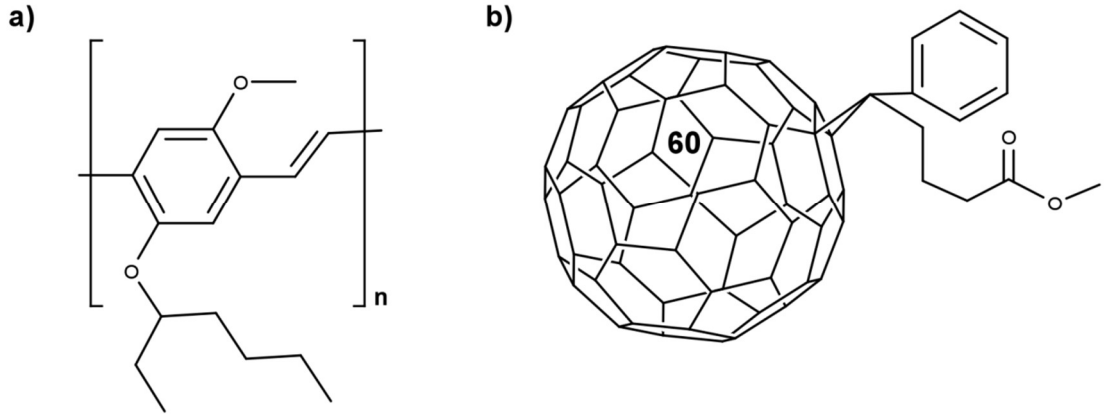

Figura 2.14 Estrutura molecular do a) MEH-PPV e b) PCBM [67].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Como é difícil dissolver bem o C60, foi necessário sintetizar o derivado PCBM [68], o qual possui uma cadeia lateral que melhora a solubilidade em solventes orgânicos. Desse modo, a homogeneidade da blenda também melhora. Assim, a partir da formação da heterojunção em volume, é aumentada a área de interface entre as camadas doadoras e aceitadoras, o que representa um aumento na eficiência nos dispositivos para 2,9% [66].

Trabalhos posteriores, como o de Shaheen [69], obtiveram eficiências de 2,5% em heterojunção em bicamadas de MDMO-PPV(poli)[2-metil,5-(3,7 dimetil, octiloxi] –p-fenileno vinileno):PCBM (6,6-fenil-C61). Isso demonstrou a importância da pesquisa da adição do fulereno como transportador de elétrons. A arquitetura do dispositivo foi outra variável que trouxe novos resultados: estruturas invertidas nas células solares orgânicas alcançam melhores resultados de estabilidade. Nesse tipo de arquitetura a camada transportadora de buracos PEDOT: PSS encontra-se entre a camada fotoativa e o eletrodo metálico. Tem se encontrado que a acidez do PEDOT: PSS sobre o contato com uma mistura de oxigênio pode causar uma maior instabilidade devido a que pode corroer o ITO. Neste tipo de arquitetura é escolhida um eletrodo com uma função trabalho maior como a prata ou ouro os quais são mais estáveis no ar. Deste modo a direção da extração de corrente é invertida com relação à arquitetura convencional. Os elétrons são extraídos no ITO enquanto os buracos são extraídos pele eletrodo metálico.[70].

Nas últimas três décadas os estudos em novos materiais e a otimização da morfologia tem ajudado no aumento da eficiência de conversão de energia. No presente, o valor de PCE excede 15% das primeiras células solares [56], [57]. A maioria dos materiais usados nas OPV absorvem luz com um comprimento de onda menor que 800 nm, o que é um problema para a sua eficiência. Neste sentido, a pesquisa na síntese de pequenas moléculas aceitadoras de elétrons (não fulereno) [71] com um baixo valor de gap de energia, permitem o aumento da eficiência devido a sua a capacidade de absorção no infravermelho próximo e a capacidade de ajustar os níveis de energia [58], [59].

No entanto, para que essa tecnologia seja competitiva no mercado, diferentes pesquisas continuam sendo desenvolvidas. Nessa direção existem vários desafios a resolver, entre eles a síntese de compostos simples e com materiais de baixo custo,

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

já que a maioria dos dispositivos com altas eficiências possuem compostos fluorados, cuja complexidade de síntese aumenta os gastos. Contudo, nem todas a pesquisas estão relacionadas a materiais que permitam a fabricação de dispositivos fotovoltaicos eficientes. Há também estudos que priorizam a fabricação de dispositivos fotovoltaicos amigáveis com o meio ambiente [72], já que isso facilita sua integração como biossensores em ambientes biológicos controlados [73].

2.7.2
Funcionamento das células solares orgânicas

O efeito fotoelétrico pode dar origem a dois processos: fotocondução e efeito fotovoltaico. O primeiro descreve o processo de condução no material quando este é iluminado; já o segundo, a tensão elétrica gerada no dispositivo uma vez que é iluminado. As células solares orgânicas estão relacionadas com o segundo processo e sua geração de energia pode ser dividida de forma simplificada em 5 partes, conforme é apresentado na Figura 2.15:

- Absorção do fóton
- Formação do éxciton.
- Difusão do éxciton.
- Dissociação do éxciton.
- Transporte dos portadores de carga aos eletrodos.

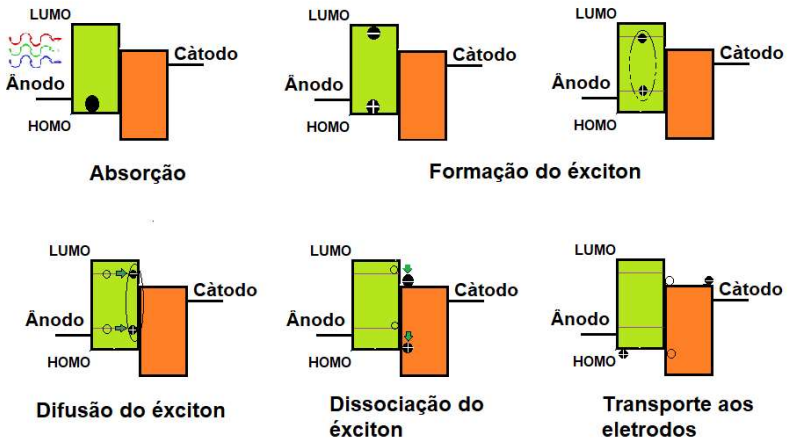

Figura 2.15 Processo fotovoltaico em uma célula solar orgânica [71].

Para obter dispositivos fotovoltaicos eficientes cada processo discutido anteriormente deve ser optimizado. A complexidade da optimização se deve a diferentes fatores que são dependentes entre si, sendo possível que a optimização

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

de um fator, reduza outro. Para uma absorção eficiente de fótons os semicondutores orgânicos precisam de cerca de 100 nm de espessura. No entanto, há um comprometimento entre a espessura do dispositivo e o comprimento de difusão do éxciton. Assim, é importante que na construção do dispositivo as camadas doadoras e aceitadoras se encontrem em contato ao mesmo tempo em que o material deve formar uma rede onde os portadores de carga cheguem aos eletrodos.

Absorção: O primeiro passo na geração de portadores livres numa célula solar é a absorção de fótons na camada ativa. Nessa etapa, a energia do fóton absorvido deve ser maior que a energia de gap do material, ao redor de 1,5-3,5 eV para orgânicos. Como resultado, nesses materiais grande parte do espectro solar, que inclui energias fora desse intervalo, não é aproveitado. Assim, há a necessidade de sínteses de materiais com altos coeficientes de absorção (α) para maior aproveitamento da parcela aproveitada do espectro solar. A eficiência desse processo (η_α) está relacionada ao comprimento de absorção óptica, definido por $1/\alpha$. Num material com um valor baixo de α, os fótons não são absorvidos efetivamente. Nos materiais orgânicos os valores de α estão ao redor de $10^4 – 10^5$ cm^{-1}, o que permite a fabricação de dispositivos com camadas da ordem de nanômetros. O coeficiente de absorção está relacionado com o comprimento de onda da seguinte forma:

$$\boldsymbol{\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}}. \tag{2.8}$$

Sendo k o coeficiente de extinção do material, que representa o quanto uma determinada substância absorve num comprimento de onda específico.

Formação do éxciton: Eventualmente, a absorção de um fóton leva um elétron do estado fundamental, HOMO, para o estado excitado, LUMO, da molécula, deixando uma vacância no HOMO. Devido à constante dielétrica dos semicondutores orgânicos, o par elétron-buraco fica fortemente ligado e neste caso particular recebe o nome de éxciton, onde o elétron não pode se movimentar independentemente do buraco e vice-versa [74].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Difusão do éxciton: Após sua formação, o éxciton pode difundir dentro do material até encontrar a interface da camada doadora com a aceitadora, a distâncias não maiores que o comprimento de difusão L_D. Para o caso dos semicondutores orgânicos, essa distância está ao redor de 10 nm [75], a qual está relacionada com o tempo de vida (τ) do éxciton, que varia de 1ps a ≈1ns [76]. A equação 2.9 relaciona essas duas quantidades através da constante $\mathcal{D}$, o coeficiente de difusão do éxciton no material [24]. Nos materiais orgânicos é possível definir a eficiência da difusão do éxciton (η_{DE}) como a razão entre o comprimento de absorção do éxciton e a espessura do material [77].

$$\boldsymbol{L_D = \sqrt{\mathcal{D}\tau}}. \tag{2.9}$$

Desse modo, o éxciton deve migrar até a interface e é neste ponto onde se pode encontrar outra diferença entre os semicondutores orgânicos e os convencionais. Nos semicondutores orgânicos, a junção se forma por uma camada doadora e outra aceitadora de elétrons. A camada aceitadora apresenta um LUMO menor que a camada doadora, para favorecer a dissociação do éxciton em um elétron e um buraco. Para o elétron ser transferido, a energia de ligação deve ser menor que a diferença de energia entre o LUMO da camada doadora e o LUMO da camada aceitadora. Essa condição é apropriada quando o elétron é gerado na camada aceitadora. Devido à diferença entre as energias na interface da camada doadora- aceitadora, é incrementada a quantidade de éxcitons de transferência de carga de tal forma que o elétron esteja na camada aceitadora e o buraco na camada doadora. Esse processo pode ser feito através da transferência de carga não radiativa [75] com uma eficiência η_{TC}.

Dissociação do éxciton: Depois que a difusão do éxciton é realizada, é necessária sua dissociação, pois o par elétron-buraco ainda apresenta uma ligação Coulombiana. Assim, as energias do HOMO/LUMO devem ser escolhidas de tal forma que a energia de ligação do éxciton seja menor do que a diferença entre os LUMOs ou menor que a diferença entre os HOMOs dos materiais para favorecer a dissociação do éxciton [78]. Quando o éxciton é formado no material com maior LUMO, chamado material doador, a primeira condição deve ser satisfeita para o elétron passar para o material de menor LUMO, chamado aceitador. Se o éxciton

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

for formado no material com menor LUMO, a segunda condição deve ser satisfeita, favorecendo a transferência do buraco do material aceitador para o doador.

Transporte aos eletrodos: Como um último passo, os portadores de carga devem ser coletados pelos eletrodos. Elétrons são transportados na camada aceitadora até o cátodo, e buracos, na camada doadora até o ânodo, com o fim de serem usados pelo circuito externo. Nesse último passo, a eficiência de transporte de carga η_{col} está definida como a razão entre os portadores de carga que chegam aos eletrodos e os portadores de carga totais (soma dos que chegam aos eletrodos com os que recombinam).

Assim, pode-se definir o número de elétrons que chegam ao circuito externo por fóton absorvido como eficiência quântica externa. Essa quantidade pode ser descrita através do produto das eficiências anteriores.

$$\boldsymbol{\eta_{EQE} = \eta_{\alpha} \cdot \eta_{ED} \cdot \eta_{TC} \cdot \eta_{col}}. \tag{2.10}$$

É possível reduzir a equação anterior a uma expressão mais simples, já que o produto dos 3 últimos termos do membro direito define os processos intrínsecos do dispositivo, recebendo o nome de eficiência quântica interna η_{EQI}.

$$\boldsymbol{\eta_{EQE} = \eta_{\alpha} \cdot \eta_{EQI}}. \tag{2.11}$$

A eficiência da célula solar depende não só de quantos fótons incidentes podem ser absorvidos e assim poder criar um estado excitado, como também de quantos desses estados excitados alcançam o circuito externo sem sofrer uma recombinação. Entretanto, outras variáveis como o aproveitamento da maioria do espectro de absorção, aparecem como variáveis importantes. Os dispositivos orgânicos possuem um espectro de absorção que usualmente encontra-se na faixa de comprimento de onda da luz visível. Para ampliar esse espectro, existe a possibilidade de construir dispositivos multi-junção ou em estrutura tandem, que representam duas células solares em série. A primeira absorve fótons de baixa energia, já a segunda, absorve fótons de alta energia [66].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

2.7.3
Operação básica de uma célula solar

Uma célula solar orgânica básica é construída com a mesma estrutura que um OLED simples. Na ausência de iluminação, os dois dispositivos obedecem aos mesmos princípios de operação, onde semicondutores orgânicos podem ser escolhidos nos diferentes componentes, o que permite a sua fabricação em substratos flexíveis. Nesses dispositivos, a absorção de luz cria um estado excitado que se dissocia como elétrons e buracos livres na direção dos eletrodos. Devido à baixa mobilidade nesses dispositivos, seu funcionamento pode ser aproximado pela representação M-I-M (metal-isolante-metal). Nesse caso particular, o ITO e o alumínio, como eletrodos, representam os metais, e uma camada orgânica representa o material isolante.

A primeira situação a estudar é o caso de tensão de circuito aberto, que está relacionado à diferença de potencial elétrico, dada pelos valores das funções trabalho dos eletrodos quando o dispositivo não está conectado a uma fonte de tensão. Aqui os níveis de energia são alinhados conforme é apresentado na Figura 2.16a. Nessa condição, a tensão no dispositivo será igual à tensão *built-in* (V_{bi}) definida como

$$\boldsymbol{V_{bi} = \frac{1}{e}(\phi_{cátodo} - \phi_{ITO})}. \qquad (2.12)$$

onde ϕ_{ITO} e $\phi_{cátodo}$ representam as funções trabalho do ITO e do cátodo, respectivamente. Como os eletrodos não são conectados, não existe uma variação do potencial na camada orgânica, então as energias dos níveis HOMO e LUMO não mudam.

A energia para retirar um elétron do material orgânico se define como potencial de ionização e a energia para adicionar um elétron do vácuo ao material se define como afinidade eletrônica. Assim, quanto maior o potencial de ionização, mais energia é necessária para retirar um elétron do material e, por sua vez, quanto maior a afinidade eletrônica, menor a energia necessária para adicionar um elétron ao semicondutor orgânico.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Caso uma tensão externa seja aplicada da forma $V < 0$, ela se soma ao potencial V_{bi} de modo a diminuir a energia de Fermi do alumínio com respeito ao ITO, que é a condição de bias inverso (Figura 2.16b). Essa condição é suficiente para não ter fluxo de carga em um dispositivo ideal. No entanto, devido à distribuição de energia do LUMO em um dispositivo real, correntes parasitas estarão presentes, nas quais os elétrons são injetados pelo ITO e os buracos, pelo alumínio. Finalmente, se é aplicada uma tensão V>0, bias direto (Figura 2.16a), a energia do Al será maior em comparação à do ITO. Assim, a distribuição de energia do HOMO e do LUMO favorecem a injeção de cargas no dispositivo. Enquanto os OLED's funcionam na condição de bias direto, as células solares funcionam nas condições de tensão de curto-circuito e bias inverso.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

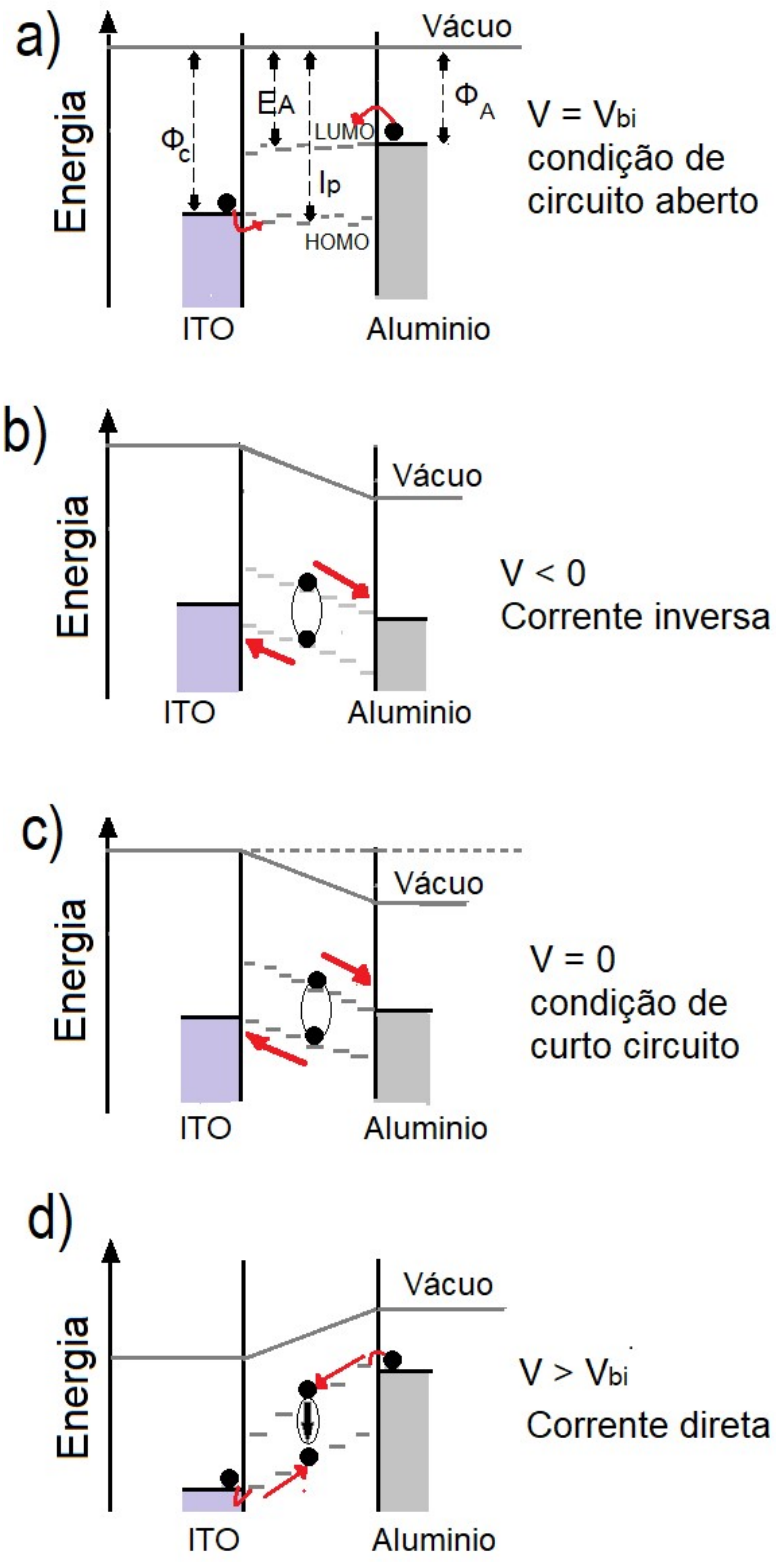

Figura 2.16 Distribuição dos níveis moleculares HOMO e LUMO em um dispositivo M-I-M para diferentes voltagens aplicadas [24].

Já discutidos os efeitos da tensão nos níveis moleculares de um dispositivo M-I-M, pode ser entendido como as condições de curto-circuito $V = 0$ e $V < 0$ bias inverso favorecem a dissociação do éxciton nesse dispositivo e, consequentemente,

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

numa célula solar. Quando é aplicada uma tensão $V > 0$ no dispositivo, o campo interno é diminuído até chegar a zero, num ponto conhecido como tensão de curto-circuito (V_{OC}) em que para um dispositivo ideal está associado a um valor zero da fotocorrente, que é a corrente gerada pela absorção de fótons. A fotocorrente é dada pela diferença entre a corrente do dispositivo ao ser iluminado e a corrente do dispositivo no escuro.

2.7.4 A curva J-V

Uma forma de estudar o dispositivo fotovoltaico é através da curva de densidade de corrente – tensão (J-V). Para o caso onde o dispositivo não é iluminado, a densidade de corrente é descrita pelo modelo de transporte de junção p-n ou junção de Schottky [79] (equação 2.13).

$$\boldsymbol{J(V) = J_s\left(e^{qV/\eta K_B T} - 1\right)}, \tag{2.13}$$

sendo η um parâmetro de recombinação, tendo como 1 o valor para diodos ideais, e maiores que 1 quando existe recombinação; q é a carga elétrica, V é a tensão aplicada, K_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura e Js é a densidade de corrente de saturação. Uma vez iluminado o dispositivo, deve-se considerar o termo que descreve a fotocorrente (J_{fc}), como descrito pela equação 2.14.

$$\boldsymbol{J(V) = J_s\left(e^{qV/\eta K_B T} - 1\right) + J_{fc}}. \tag{2.14}$$

Após comparados os valores da equação 2.14 com os obtidos nas medidas J-V, pode-se notar que existe um desvio. Para o caso real, o desvio pode ser modelado por meio do circuito equivalente da Figura 2.17, onde a perda da intensidade da corrente está associada à inclusão de duas resistências: uma resistência em série e outra em paralelo [80]. Nesse circuito a resistência em série (R_s) descreve a resistência dos eletrodos e a resistência de bulk das camadas orgânicas no dispositivo [81]. Já a resistência em paralelo, conhecida na literatura como resistência *shunt* (R_{sh}), descreve a recombinação dos portadores de carga na interface da camada doadora-aceitadora e as correntes de fuga no dispositivo [82].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

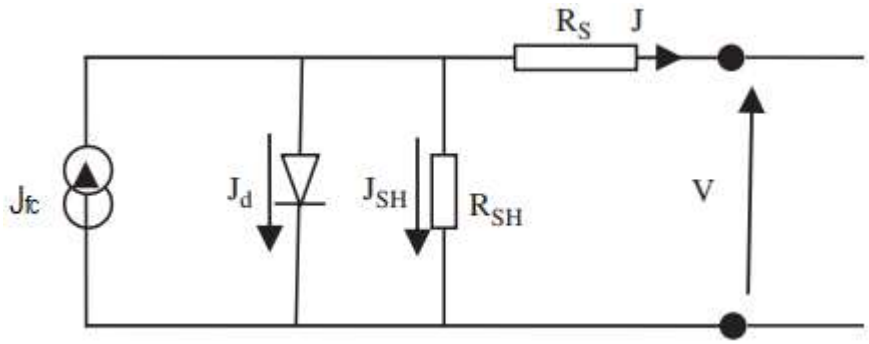

Figura 2.17 Circuito equivalente de uma célula solar real sob iluminação com R_s e R_{sh} como as resistências série e paralelo [83].

Na equação 2.17 são consideradas as contribuições das resistências R_s e R_{sh}. Nota-se que a corrente total pode ser escrita como a soma de três correntes. O termo em vermelho representa a célula solar quando não está iluminada, agindo como um diodo. Em azul, está a corrente shunt, que descreve as correntes parasitas que não interagem no dispositivo e que vão de eletrodo a eletrodo. Finalmente em verde, está a fotocorrente, que se origina como resultado da conversão dos fótons em portadores de carga livres [84].

$$J(V) = -J_s\left[e^{\frac{q(V+JR_s)}{\eta K_B T}} - 1\right] - \frac{V+JR_s}{R_{sh}} + J_{fc}. \qquad (2.15)$$

Desse modo, é claro que um dispositivo ideal deve apresentar uma resistência em série igual a zero e uma resistência shunt igual a infinito. Na Figura 2.18 são relacionadas as curvas J-V para diferentes valores de R_s e R_{sh}.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

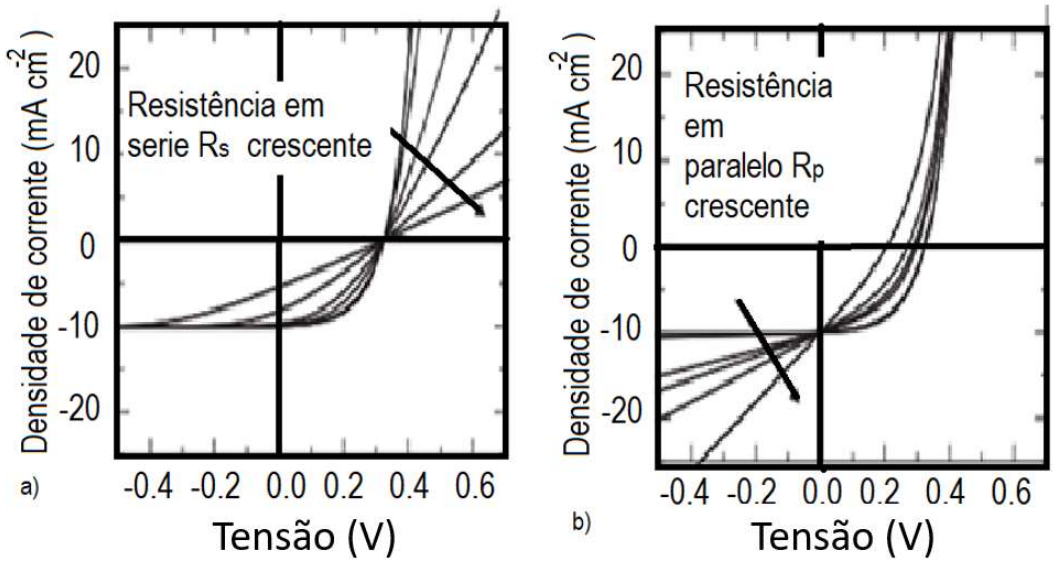

Figura 2.18 Diferentes valores da densidade de corrente usando a equação 2.16. a) Efeitos do incremento da resistência em série com η=1 e Rsh=∞. b) efeitos de diminuir a resistência shunt usando η=1 e Rs=0 [24].

As resistências R_s e R_{sh} são relacionadas através da equação 2.16.

$$J_{sc} = J_{fc} - \frac{J_{sc}R_s}{R_{sh}}. \qquad (2.16)$$

O gráfico de corrente-tensão, como ilustrado na Figura 2.19, é suficiente para determinar os valores das principais variáveis associadas aos cálculos da eficiência de uma célula solar. Entre as variáveis encontra-se a densidade de corrente J, que possui contribuição de três correntes: a fotocorrente em direção aos eletrodos, as correntes de fuga ou parasitas, que vem dos eletrodos, e as correntes que estão relacionadas à recombinação. Do mesmo modo, outra variável importante é a tensão de circuito aberto (V_{oc}), Figura 2.19, que pode ser definida como a tensão onde a fotocorrente é compensada pelas correntes de fuga e pelas correntes de recombinação sob iluminação. Uma vez que a tensão ultrapassa o valor da $V_{oc,}$ o valor da corrente aparece da superposição da fotocorrente e da corrente que vem dos eletrodos, sendo a última, a de maior contribuição. Finalmente, encontra-se a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), que representa o ponto onde o circuito teria uma tensão externa igual a zero.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

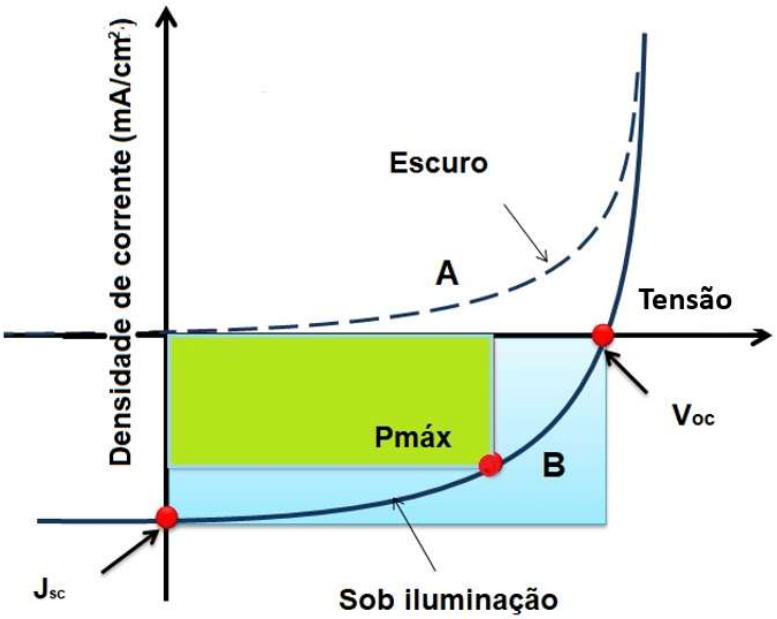

Figura 2.19 Curva J-V típica de uma célula solar. A) curva no escuro. B) curva sob iluminação.

Um parâmetro para medir a performance do dispositivo é a eficiência de conversão de energia externa (η), que relaciona a máxima potência elétrica entregue pelo dispositivo por unidade de área ($P_{max,out}$) com a intensidade da potência óptica incidente por unidade de área (I) em um comprimento de onda específico.

$$\boldsymbol{\eta = \frac{P_{max,out}}{I(\lambda)}}. \qquad (2.17)$$

Uma forma de calcular $P_{max,out}$ é através do cálculo da densidade de potência máxima, definida como o $J_{max}(V) \cdot V_{max}$. Da Figura 2.19 é possível observar que o ponto $J_{sc} \cdot V_{oc}$ define um quadrado que, para o caso ideal, teria sua área maximizada, correspondendo a uma maximização da potência entregue pelo dispositivo. Este pode ser relacionado geometricamente pelo quadrado formado no ponto $J_{max}(V) \cdot V_{max}$. Desse modo, pode-se definir um fator geométrico, que recebe o nome de fator de preenchimento (*fill factor*, FF), como a razão entre os retângulos verde e azul da Figura 2.19. Esse fator relaciona a potência que o dispositivo entrega e a sua potência ideal.

$$\boldsymbol{FF = \frac{P_{Max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{J_{max}(V) \cdot V_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}}}. \qquad (2.18)$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Pode-se notar, a partir da razão dos retângulos, que o FF para uma célula solar ideal tem um valor de um. Já em um dispositivo real, esse valor diminui devido aos processos que originam a resistência em série/paralelo nos dispositivos e à degradação dos filmes orgânicos [66], [70]. Assim, usando a definição do FF, pode-se escrever a eficiência de conversão de energia externa para uma fonte de luz monocromática como

$$\boldsymbol{\eta = \frac{FF(\lambda)\cdot J_{sc}(\lambda)\cdot V_{oc}(\lambda)}{I(\lambda)}}. \tag{2.19}$$

Quando o dispositivo vai ser usado como uma célula solar orgânica, a eficiência de conversão externa deve ser obtida por meio de todos os comprimentos de onda compreendidos entre o visível e o infravermelho próximo, conforme é apresentado

$$\boldsymbol{\eta = \frac{\int P_{max,out}(\lambda)d\lambda}{\int I(\lambda)d\lambda} = \frac{\int FF(\lambda)d\lambda\cdot\int J_{sc}(\lambda)d\lambda\cdot\int V_{oc}(\lambda)d\lambda}{\int I(\lambda)d\lambda}}. \tag{2.20}$$

Uma quantidade de interesse na caracterização de dispositivos fotovoltaicos é a medida da eficiência quântica externa (*External Quantum Efficiency, EQE*). Essa medida relaciona quantos elétrons chegam ao circuito externo por fóton recebido num comprimento de onda definido.

$$\boldsymbol{EQE = \frac{J_e(\lambda)}{J_{ph}(\lambda)} = \frac{J_{sc}(\lambda)h\nu}{qI(\lambda)}}. \tag{2.21}$$

Onde $J_e(\lambda)$ é a densidade do fluxo de elétrons no circuito, calculado pela razão entre a corrente de curto-circuito (mA/cm^2) e a carga de um elétron. O valor de J_{ph} representa a densidade do fluxo de fótons num comprimento de onda específico λ. Para calcular essa quantidade, se divide a irradiância I(λ) (intensidade da luz incidente monocromática por centímetro quadrado) pela energia de um fóton, $J_{ph}(\lambda) = I(\lambda)/h\upsilon$.

$$\boldsymbol{EQE = \frac{S(\lambda)h\nu}{q}}. \tag{2.22}$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

O termo $S(\lambda) = J_{sc}(\lambda)/I(\lambda)$ é conhecido como a responsividade espectral e fornece a informação sobre a quantidade de fotocorrente por intensidade de luz incidente. Desse modo, é claro que ao obter EQE por meio da equação 2.21, imediatamente é obtida $S(\lambda)$.

Como a intensidade da luz incidente depende do comprimento de onda, é importante padronizar o processo de medida com o fim de comparar os resultados dos diferentes laboratórios. Desse modo, as medidas são feitas utilizando um filtro solar AM 1.5, que simula o espectro solar que chega ao hemisfério norte. Isso corresponde a um raio de luz que atravessa 1,5 vezes a atmosfera terrestre (*air mass*) com a irradiância do sol (100mW cm^{-2}) a uma temperatura de 25ºC, fazendo um ângulo de incidência de 48º com respeito à vertical do hemisfério norte (Figura 2.20).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

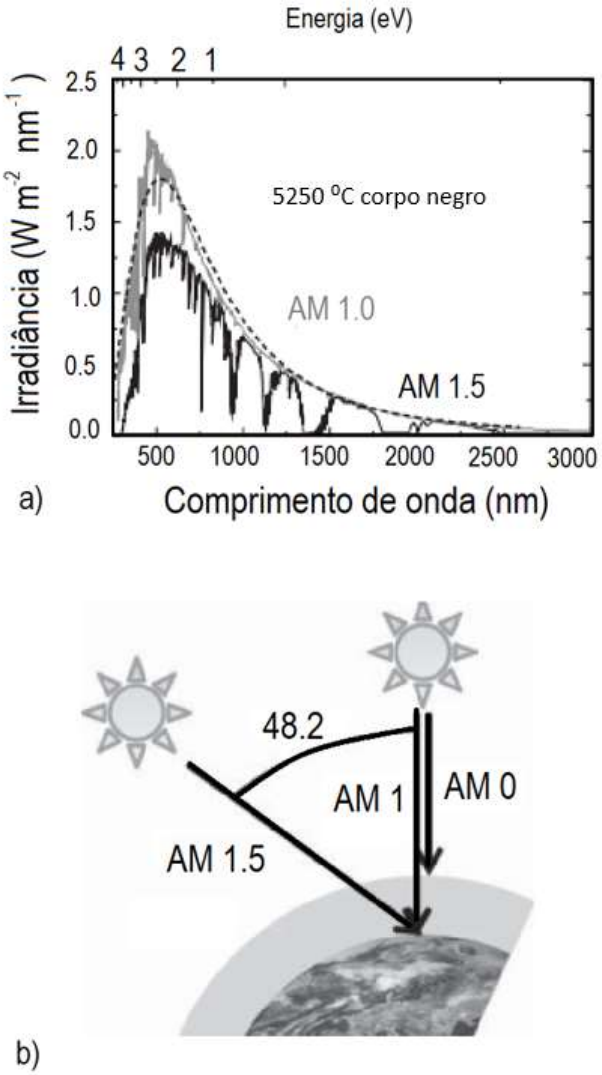

Figura 2.20 a) Irradiância para os filtros AM 1.0 e AM 1.5 (cores cinza e preto) sobre o espectro de um corpo negro a 5250 ºC. b). Diferentes caminhos percorridos para os filtros AM 0, AM 1, AM 1.5 [24].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

2.7.5
Estruturas planar e de heterojunção fabricadas através de soluções

Como foi mencionado anteriormente, o dispositivo fabricado por Tang teve como principal novidade usar uma bicamada de dois materiais orgânicos diferentes, ftalocianina de cobre CuPc e perileno tetracarbocílico (PV) com potenciais de ionização e afinidades eletrônicas diferentes com o fim de liberar facilmente os portadores de carga. Esse tipo de arquitetura é conhecido como dispositivo em heterojunção planar, e frequentemente é fabricado com a estrutura ânodo/material doador de elétrons/material aceitador de elétrons/cátodo, conforme é apresentado na Figura 2.21. Esse dispositivo geralmente usa um eletrodo transparente, como ITO, para ânodo e, para cátodo, um metal como Al, Au ou Ag. A deposição da

camada ativa é normalmente realizada por uma contínua deposição por evaporação térmica de cada material ou através de uma deposição sequencial dos materiais usando a técnica de *spin-coating*. Uma alternativa na deposição da camada ativa é depositar o material doador por *spin-coating* e o material aceitador por evaporação térmica.

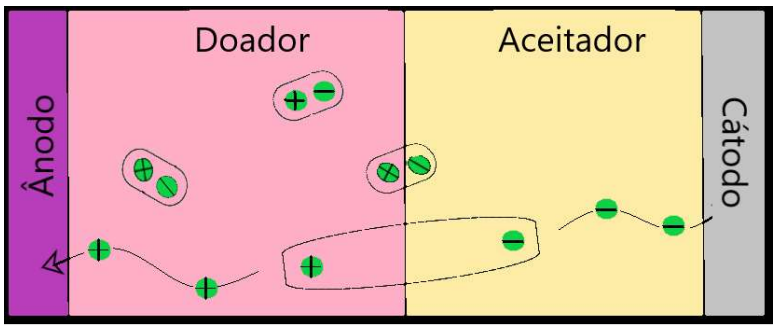

Figura 2.21 Configuração típica da estrutura em heterojunção planar [25]. Em verde, são representados os elétrons (-) e buracos (+).

A vantagem dessa arquitetura está relacionada à bicamada de um material doador e um aceitador de elétrons, onde há separação do par elétron-buraco. Isso evita a recombinação, e consequentemente, aumenta a quantidade de portadores de carga que alcançam o circuito externo. Já a principal desvantagem é que só os éxcitons criados num intervalo de 10 nm da interface contribuem na geração de carga. Nesse tipo de arquiteturas a camada doadora é depositada próxima do ânodo, enquanto a camada aceitadora de elétrons encontra-se próxima ao cátodo [85]. Nesse sentido, procurando aumentar a eficiência dos dispositivos, diferentes técnicas têm sido estudadas, como co-evaporação dos materiais da camada ativa e tratamentos térmicos sobre a camada aceitadora de elétrons, que foi depositada termicamente sobre a camada doadora de elétrons.

A estrutura de heterojunção em volume é um tipo de arquitetura das células solares orgânicas (Figura 2.22) onde os materiais que formam a camada ativa são diluídos em um mesmo solvente (blenda de dois materiais), com o fim de maximizar a área da interface doadora-aceitadora. Nesse tipo de estrutura o controle da morfologia da interface é muito importante, já que, por exemplo, processos que diminuam a formação de agregados do fulereno permitem melhorar a cristalinidade do filme. Isso tem como resultado uma maior área de contato entre o polímero e o fulereno. Nessa direção, tem-se estudado os efeitos de diferentes solventes [86], tratamentos térmicos [87] e uso de aditivos [88] na camada ativa, procurando

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

otimizar sua morfologia para que a maioria dos éxcitons seja criada a distâncias não maiores que o comprimento de difusão do éxciton em relação à interface.

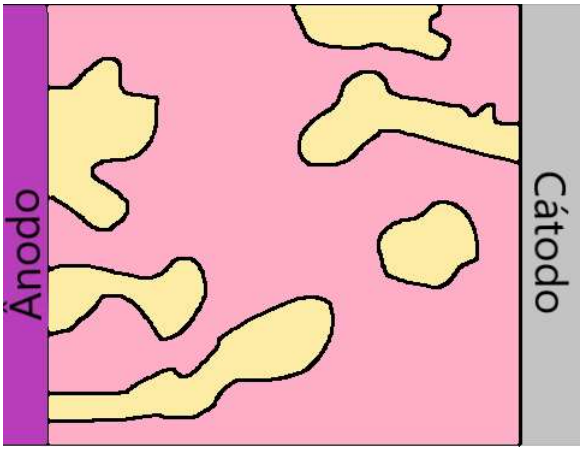

Figura 2.22 Esquema de uma célula solar orgânica de heterojunção em solução [25].

Nesta tese, os dispositivos foram fabricados utilizando a arquitetura de bicamada, com o intuito de se alterar de forma sistemática apenas a camada de interesse (material doador), mantendo-se todos os outros parâmetros iguais (eletrodos e material aceitador). Nesse caso, os materiais doadores estudados foram F8T2, F8BT, P3HT e PFO, enquanto o material aceitador foi sempre o C_{60} e os eletrodos, ITO (ânodo) e alumínio (cátodo).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

3
Materiais e técnicas experimentais

Neste capítulo são descritos os materiais e as técnicas de caracterização usados neste trabalho. Do mesmo modo são apresentados os métodos de fabricação e as técnicas de caracterização elétricas e optoeletrônicas dos dispositivos.

3.1
Materiais

Para este trabalho foram escolhidos os polímeros doadores poli[(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)co-bitiofeno] (F8T2), o poli(9,9-dioctilfluoreno-co-benzotiadiazol) (F8BT), o poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) regioregular (rrP3HT) e o poli(9,9-dioctilfloureno) (PFO), o polímero isolante polimetilmetacrilato, PMMA e o fulereno aceitador C_{60}. Entre as razões para a escolha desses materiais para a fabricação de dispositivos estão a sua estabilidade em contato com o ar e as suas propriedades de transporte.

Vale ressaltar, como explicitado no capítulo 1, que o principal fator de escolha foi a composição dos polímeros, de forma que fosse possível isolar as contribuições de cada grupo, seja ele suscetível ou não a mudanças conformacionais. Enquanto o F8T2 é formado por bitiofenos e fluorenos, os polímeros PFO, F8BT e P3HT são formados, respectivamente, por apenas fluorenos, fluorenos e benzotiadiazol e apenas tiofenos.

Os polímeros F8T2, F8BT e P3HT (95% de regioregularidade) foram comprados na Luminescence Technology Corp. (Lumtec), com pesos moleculares de 20KDa, 20KDa e 45-80KDa, respectivamente. Já o PMMA, foi comprado na Sigma-Aldrich, com peso molecular de 300Da.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

3.1.1
F8T2

O polímero conjugado F8T2 tem sido usado como transportador de buracos em OFETs [89] e em dispositivos fotovoltaicos [90]. Esse polímero (Figura 3.1) é classificado como copolímero, uma vez que seu mero é constituído por duas espécies químicas diferentes, o 9,9-dioctilfluoreno, destacado em azul e roxo, e dois anéis de tiofenos (bitiofenos), destacados em vermelho.

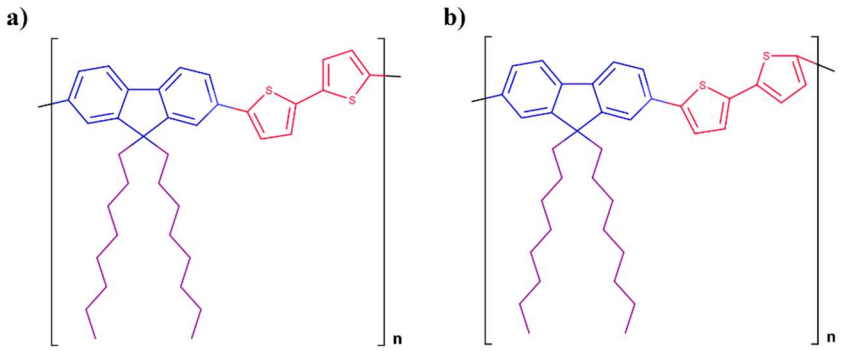

Figura 3.1 Estrutura molecular do F8T2 nas conformações a) *trans* e b) *cis*.

Devido à presença dos tiofenos, o F8T2 pode apresentar duas conformações: *trans*, quando os tiofenos estão em direções distintas; e *cis*, quando estão na mesma direção. Quando o material está na conformação *cis*, o ganho com a deslocalização dos elétrons devido à planarização da cadeia deve compensar a instabilidade criada pelos tiofenos apontando na mesma direção. Esses resultados estão possivelmente relacionados a um aumento na eficiência de células solares com estrutura em bicamada [21].

Na literatura, o espectro de absorção do F8T2 mostra uma estrutura vibracional [91] com dois picos: o primeiro em 460 nm e o segundo em 490 nm [92] (Figura 3.2). Esse material apresenta um potencial de ionização I_p de 5,5 eV e uma afinidade eletrônica E_A de 3,1 eV. Devido a suas propriedades optoeletrônicas, esse material tem sido amplamente utilizado na fabricação de transistores, onde têm sido estudados os efeitos da temperatura sobre suas propriedades de transporte devido a seu comportamento de cristal líquido [93]. Quando o material é mantido a uma temperatura de 110 ℃, pode ser observada uma transição vítrea; acima de 256 ℃, é induzida uma fase nemática; enquanto para temperaturas maiores 300 ℃, se encontra como um líquido isotrópico [75], [76].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

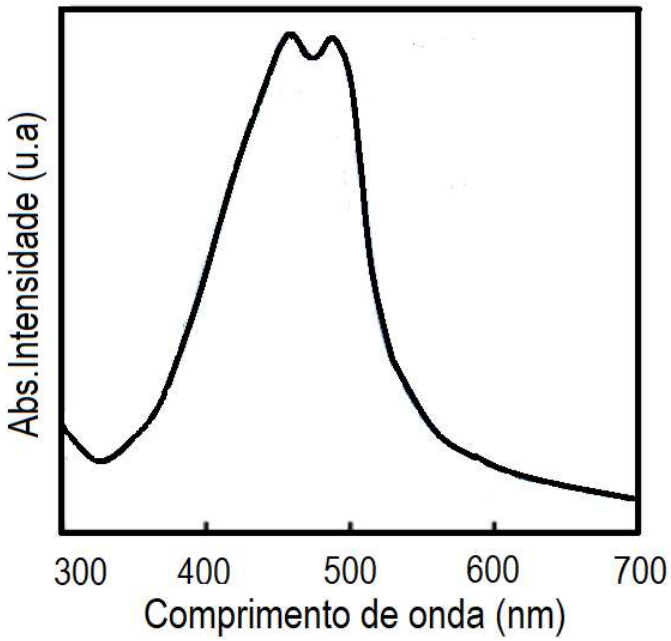

Figura 3.2 Espectro de absorção do F8T2 [94].

Nesse material o controle da morfologia tem implicações diretas em suas propriedades de transporte. Em células solares, por exemplo os efeitos desse controle da morfologia feito através de diferentes processos de fabricação da camada ativa como tratamentos térmicos [92] e uso de aditivos [20], [77] , é possível melhorar a eficiência de conversão externa nos dispositivos com uma arquitetura em heterojunção.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

3.1.2 PFO

O poli(9,9-dioctilfluoreno) (PFO), Figura 3.3, encontra-se entre os polifluorenos mais atrativos e estudados devido a suas propriedades fotoelétricas, com uma absorção por volta de 400 nm e uma alta eficiência na fotoluminescência [95]. Esse material é conhecido por apresentar uma estrutura semicristalina [96], com uma temperatura de fusão perto dos 160˚C e apresentando uma fase nemática (ordenamento de longo alcance) acima dos 300˚C [97]. Diferentes pesquisas tem estudado a relação entre a conformação das cadeias poliméricas dos polifluorenos com as propriedades de mobilidade dos portadores de carga [82].Entre as conformações que apresentam os polifluorenos, encontram-se as fases α e β [84], [98]. A fase α relaciona-se com a organização em cadeias separadas localmente. A fase β por sua vez é mais cristalina. Essas fases são diferenciadas pelos ângulos adotados pelas unidades de fluoreno vizinhas. A fase β apresenta um ângulo de

torção em comparação à fase α e desse modo se apresenta como uma conformação coplanar. Existem diferentes estudos onde polímeros que apresentam a conformação planar da fase β apresentam incremento nas propriedades optoeletrônicas como o aumento da estabilidade da emissão e da eficiência da fotoluminescência [99]. A fase β foi reportada inicialmente pelo grupo de Bradley [99] em 1997 através da exposição dos filmes a vapor de solventes como tolueno e THF (tetrahidrofurano). Essa fase está relacionada com um pico adicional no espectro de absorção em 437 nm (2.83 eV). Morfologicamente a fase β apresenta uma estrutura com um ângulo de torção de 165˚. Além disso a conformação α apresenta uma estrutura com um angulo de torção de 135˚ [100].

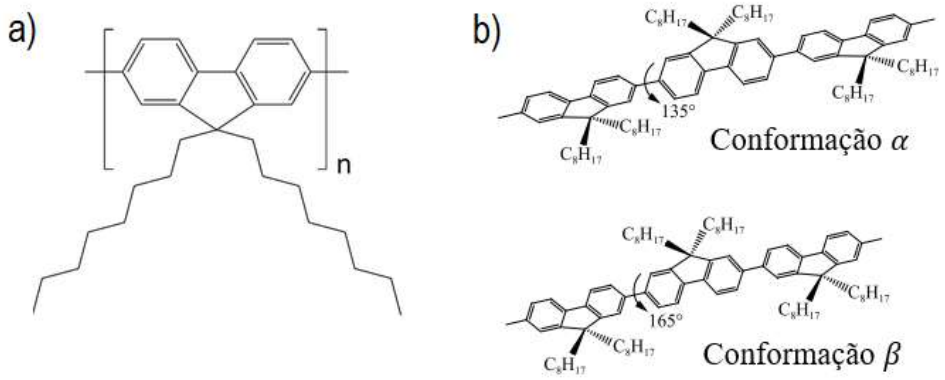

Figura 3.3 a) Estrutura química do polímero PFO b) Conformações α e β do PFO

Na Figura 3.4, são apresentados os espectros de absorção de filmes finos de PFO usando diferentes tipos de solventes. Nota-se que a fase β não é observada para os solventes clorofórmio, tolueno e xileno. Em comparação, para os solventes isodureno e ciclopentanol, é observado um pico em 2,84 eV espectro, o que está relacionado ao surgimento da fase β. Esses resultados, obtidos no trabalho de Khan [101], são explicados através do parâmetro de solubilidade δ, relacionado à força atrativa entre as moléculas do material.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

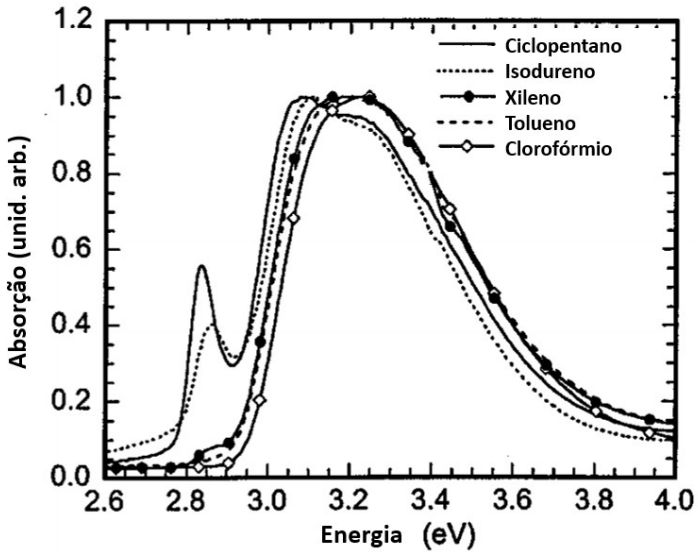

Figura 3.4 Espectro de absorção de PFO a temperatura ambiente para diferentes solventes [101].

3.1.3 F8BT

Entre os polifluorenos importantes na fabricação de dispositivos orgânicos encontra-se o poli(9,9-dioctilfluoreno-co-benzotiadiazol) (F8BT). O F8BT (Figura 3.5) é um copolímero que apresenta as unidades F8 (em azul e roxo) e BT (benzotiadiazol, em verde) alternadas. Esse material tem sido frequentemente usado como transportador de elétrons em blendas com outros copolímeros como os transportadores de buracos poli(9,9′-dioctilfluoreno-co-bis-N,N′-(4-butilfenil)bis-N,N′-fenil-1,4-fenilenodiamina), PFB [102], e [9,9 dioctilfluoreno-co-N-(4-butilfenil)-difenilamina], TFB [103]. Nas células solares o F8BT tem sido utilizado na fabricação de dispositivos onde a camada é formada por uma interface polímero/polímero. Nestes dispositivos o F8BT é usado como transportador de elétrons. Entre os mais fabricados estão os baseados em P3HT, onde tem se alcançado eficiências menores do que 2%. Isso ocorre porque, além de transportador de elétrons, o F8BT é também um bom transportador de buracos. Assim, devido às suas propriedades, em vários dispositivos esse material tem sido usado em conjunto com o $PCBM$ como camada ativa. Devido à sua alta mobilidade de elétrons e buracos, o F8BT também tem sido usado na fabricação de diodos emissores que emitem em comprimentos de onda ao redor de 560 nm [104], aplicações para células solares orgânicas [46] e células solares híbridas com estrutura perovskita [105].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

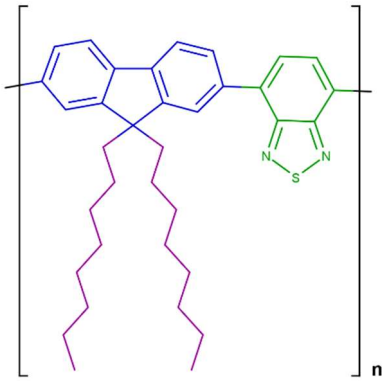

Figura 3.5 Representação do polifluoreno F8BT poli(9,9-di-n-octilfluoreno-alt-benzotiadiazol).

3.1.4
rrP3HT

Entre os materiais mais estudados na eletrônica orgânica, encontra-se o polímero rrP3HT, poli(3-hexiltiofeno2-5-diil) regioregular (todas as cadeias laterais estão na mesma direção). Neste trabalho foi usado o P3HT da LUMTEC, com 93% de regioregularidade. O polímero, representado na Figura 3.6, está baseado na unidade do tiofeno (em vermelho). O tiofeno, unidade fundamental do polímero, é formado por quatro átomos de hidrogênio e um enxofre ligado a quatro átomos de carbono, formando um pentágono heterocíclico. Esse material, que pertence ao grupo dos politiofenos, é frequentemente utilizado na fabricação das células solares [106] e de transistores orgânicos de efeito campo [107] por apresentar diferentes zonas cristalinas e, desse modo, ser alvo para o estudo de desordem estática. O P3HT depositado em filme fino apresenta três bandas no seu espectro de absorção: a primeira em 510 nm, correspondente à transição π-π^*, e os picos vibracionais em 550 nm e 600 nm.

No P3HT a cadeia polimérica pode apresentar duas conformações: uma espiral e outra planar. Assim, como no caso do PFO, diferentes processos pós-produção, como tratamentos térmicos, uso de solventes com diferentes solubilidades, controle do peso molecular e uso de aditivos com pontos de ebulição altos, é possível alterar a microestrutura do material. Isso está relacionado ao transporte de cargas livres, assim a organização do material influencia em suas características fotofísicas e eletrônicas [54].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

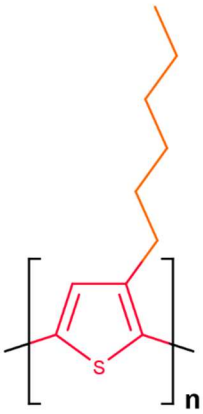

Figura 3.6 Estrutura química do polímero rrP3HT poli(3-helixiltiofeno2-5-diil)

3.1.5 PMMA

O polimetilmetacrilato (PMMA), representado na Figura 3.7, é um polímero usado em muitos campos da indústria. Na eletrônica orgânica, tem sido usado na construção da camada dielétrica de OFETs, devido a seu baixo custo e baixa temperatura de processamento, o que permite sua utilização em dispositivos flexíveis. Assim, entre os diferentes materiais candidatos para a fabricação de dispositivos eletrônicos, o PMMA tem sido usado devido à influência na microestrutura na camada semicondutora. Com sua adição foi observado um aumento na cristalinidade [108], também pode ser usado como camada isolante em dispositivos eletrônicos, entre outros [109]. Para uma espessura de 3 mm, o PMMA transmite 92% da luz visível e, como o vidro, filtra comprimentos de onda no ultravioleta.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

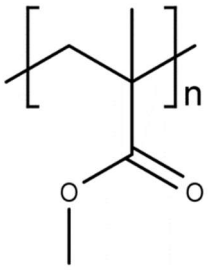

Figura 3.7 Estrutura do polímero isolante PMMA

3.1.6 Aditivos

Atualmente, o controle nos processos de condução dos semicondutores orgânicos ainda é bastante estudado. O conhecimento da influência dos processos de pré e pós-produção, como escolha dos solventes e tratamentos térmicos,

continuam sendo parte da pesquisa. Dentro desses estudos, tem se encontrado que, por meio desses procedimentos, pode ser aumentado o controle da cristalinidade e da ordem mesoscópica [50]. Esses resultados tem efeitos diretos nos mecanismos de transporte dos dispositivos fabricados na eletrônica orgânica [110].

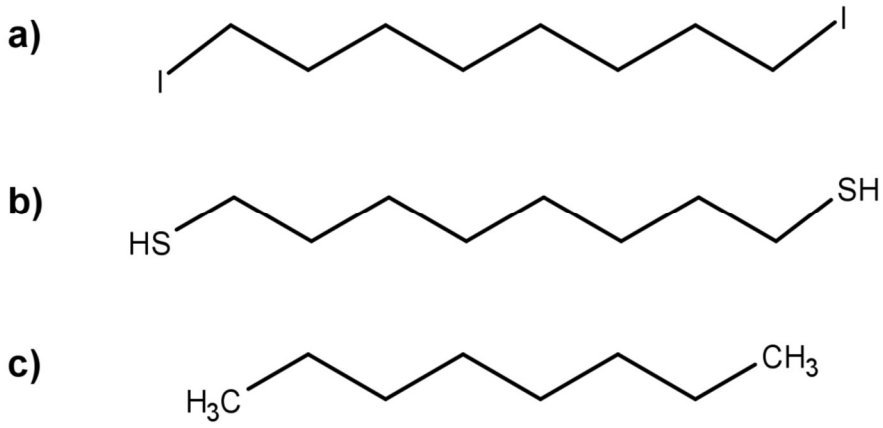

Figura 3.8 Estrutura química dos aditivos a) 1,8-diiodooctano (DIO), b) 1,8-octanoditiol (ODT) e c) Octano.

Nesse trabalho, são usados os aditivos 1,8-diiodooctano DIO, 1,8-octanoditiol ODT e Octano (Figura 3.8). Em comparação à temperatura de ebulição do clorobenzeno (131ºC), os dois primeiros aditivos têm pontos altos de ebulição, de 167-169ºC e 269-270ºC, respectivamente. Com o intuito de comparar os resultados obtidos com os aditivos anteriores, foi escolhido um aditivo com um valor menor na temperatura de ebulição. Em nosso caso, foi escolhido o octano, com temperatura de ebulição de 125-127 ºC. Um fator que pode ser estudado, é o efeito da estrutura química dos aditivos nos diferentes polímeros estudados.

Os efeitos desses aditivos tem sido principalmente estudados nos dispositivos fotovoltaicos [111]. Por meio de tratamentos com aditivo ODT ($C_8H_{18}S_2$), por exemplo, é incrementada a cristalinidade do P3HT e um controle na camada ativa de P3HT/PCBM [112]. No estudo dos efeitos desses aditivos em polímeros conjugados, tem se encontrado que seu uso aumenta os tempos de secagem da solução polimérica e de auto organização das cadeias poliméricas [113]. Do mesmo modo, tem-se demonstrado que durante o processo de *spin-coating*, o uso do aditivo DIO na solução reduz o tempo de secagem de filmes finos de P3HT, permitindo um aumento de agregados na solução polimérica [114]. Também tem se encontrado

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

que, apesar de haver variação dos agregados nos filmes de P3HT quando são comparados antes e depois de empregar o aditivo, essa variação é mínima [115].

3.2
Técnicas experimentais

Nesta seção, serão descritas as etapas de preparação dos filmes finos e métodos de deposição e caracterização dos polímeros.

3.2.1
Limpeza de substratos

Essa etapa é extremamente importante, uma vez que impurezas com tamanho da ordem de grandeza da espessura dos filmes finos são facilmente encontradas no substrato, podendo prejudicar a reprodutibilidade das medidas e até causar curto-circuito nos dispositivos. Os substratos utilizados neste trabalho foram lâminas de vidro ou lâminas de vidro recobertas com ITO comercial, comprados da empresa Luminescence Technology Corp (Lumtec). Em todos os casos, o procedimento de limpeza foi o mesmo.

Primeiramente, os substratos foram imersos em uma solução de água destilada com detergente Detertec, aquecidos até atingir 100 ºC e mantidos nessa temperatura por 15 minutos. Em seguida, foram enxaguados com água destilada e postos em um recipiente com acetona (C_3H_6O) e banhados no ultrassom por 15 min. Na sequência, os substratos foram banhados por mais 15 minutos no ultrassom, dessa vez com álcool isopropílico (C_3H_8O). Finalmente, os substratos foram secos com gás nitrogênio. No caso da fabricação de dispositivos, os substratos ainda foram deixados na câmera de ozônio por 30 minutos a uma temperatura de 100 ˚C com o intuito de retirar os componentes orgânicos do filme.

3.2.2
Deposição por *Spin-coating*

Após a limpeza, o substrato está pronto para receber os filmes finos. A técnica de *spin-coating* é um método de deposição que permite o crescimento de filmes finos de materiais orgânicos poliméricos por via úmida. A primeira etapa consiste em fazer uma solução com o material a ser depositado. O solvente deve ser escolhido de forma a dissolver bem o material e não dissolver os filmes já

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

depositados. O solvente para os polímeros estudados (F8T2, rrP3HT, F8BT e PFO) e do PMMA foi o clorobenzeno. Já o solvente do poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato) PEDOT:PSS, usado na confecção das células solares, é água destilada.

Figura 3.9 Sistema de spin-coating usado para a deposição fora da glove-box, à esquerda (marca Headway Research Inc); e dentro da glove-box, à direita.

Com a solução pronta, o substrato é posto no centro do disco do *spin-coating* (Figura 3.9) e uma bomba mecânica de vácuo, ligada ao eixo central sobre a plataforma giratória, o mantém fixado por sucção. Em seguida, como ilustrado na Figura 3.10, a solução é gotejada em seu centro e a rotação é ativada. A força centrífuga que atua sobre a solução resulta em um fluxo radial que ejeta a maioria da solução, enquanto a força de adesão da interface substrato/solução mantém uma fina camada da solução sobre o substrato. Esse processo, juntamente à evaporação do solvente, homogeneíza o filme. A velocidade angular e o tempo de rotação são ajustados de forma a obter a espessura desejada e melhor uniformidade do filme. Posteriormente, pode ser feito um tratamento térmico com o objetivo de eliminar os resíduos de solvente presentes no filme.

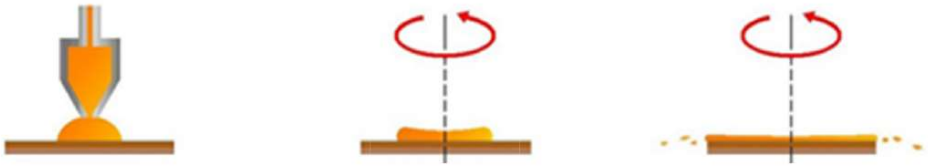

Figura 3.10 Esquema de funcionamento do *spin-coating*.

Dependendo do material, o procedimento de *spin-coating* foi realizado em atmosfera ambiente ou dentro de uma *glove-box* da marca MBraun (Figura 3.11) com atmosfera controlada de gás nitrogênio, sendo que os níveis de oxigênio e água

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

são mantidos abaixo de 0.1 ppm. Para o caso da fabricação de dispositivos, a possibilidade do crescimento dos filmes finos dentro da *glove-box* facilita a controle de sua degradação por umidade e oxigênio.

Figura 3.11 *Glove-Box* da Mbrau.n

Neste trabalho, as deposições de filmes finos de F8T2, rrP3HT, F8BT e PFO foram realizadas dentro da *glove-box*, assim como as soluções, evitando seu contato com oxigênio e umidade todo o tempo antes da caracterização. As soluções utilizadas foram de concentração 5 mg/mL em clorobenzeno (C_6H_5Cl) e a deposição foi realizada com rotação de 900 rpm por 60 s, buscando espessura de 30 nm. Finalmente, os filmes ficaram por 15 min à temperatura ambiente para completa secagem do filme. As medidas foram realizadas fora da *glove-box* sem encapsulamento.

Para o estudo dos aditivos DIO, ODT e Octano, foram feitas primeiramente as soluções do polímero estudado (F8T2, rrP3HT, F8BT ou PFO). Em seguida, a solução inicial foi separada em 5 recipientes. O primeiro era mantido sem aditivo; no segundo era adicionado 0,5% do volume de solução de aditivo (por exemplo, 5 μL de aditivo em 1 mL de solução); no terceiro, 1% de aditivo; no quarto, 2%; e no quinto, 3%. Para garantir a completa solubilização e homogeneização das soluções, após esse procedimento as soluções foram deixadas em agitação por 30 min. Todo esse procedimento ocorreu dentro da *glove-box*.

O procedimento para confecção das blendas dos polímeros estudados com PMMA foi similar, substituindo os solventes aditivos por uma solução de PMMA.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

A solução foi feita usando também o clorobenzeno como solvente e com a mesma concentração das soluções iniciais dos polímeros estudados. Assim, também foi separado um recipiente com solução só do polímero estudado e um para cada porcentagem em volume de PMMA: 2%, 4%, 10% e 20%. No primeiro recipiente, foi adicionado 98% do volume de solução do polímero estudado e 2% do volume de solução de PMMA; no segundo, 96% do polímero estudado e 4% de PMMA; no terceiro, 90% do polímero estudado e 10% de PMMA; e no quarto, 80% do polímero estudado e 20% de PMMA. Assim como no procedimento com os aditivos, as soluções foram mantidas em agitação por 30 min e o processo foi realizado dentro da *glove-box*.

No caso dos filmes tratados termicamente, para cada polímero as deposições foram feitas sempre com exatamente a mesma solução. Após a deposição, um filme era deixado à temperatura ambiente; um foi deixado à 50ºC por 15 min; um à 100ºC por 15 min, e assim por diante. Quando terminado o tempo, os filmes foram postos em uma superfície metálica para retornar à temperatura ambiente de forma rápida. Esse procedimento também foi realizado dentro da *glove-box*.

Já o PEDOT:PSS, como tem água como solvente, foi depositado em atmosfera ambiente para evitar contaminação da *glove-box*. A solução utilizada é a Clevios PEDOT:PSS, da empresa Heraeus, e a deposição foi feita com velocidade angular de 1000 rpm por 40 s, buscando uma espessura de 40 nm. Em seguida, os filmes foram postos por 15 min a 100ºC para sua completa secagem antes de entrar na *glove-box* para as deposições posteriores.

Ainda dentro da *glove-box*, há uma evaporadora térmica resistiva que oferece a possibilidade da evaporação de materiais orgânicos e metálicos, como C_{60} e alumínio na fabricação dos dispositivos para a caracterização.

3.2.3
Deposição térmica resistiva

A técnica de deposição térmica resistiva é muito utilizada em laboratórios de eletrônica orgânica para a deposição de filmes finos de pequenas moléculas orgânicas e metais. Nesse processo de deposição, os átomos ou moléculas são transferidos por evaporação ou sublimação de forma controlada de uma fonte para

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

um substrato de forma que a o crescimento do filme ocorra camada por camada. Na evaporação térmica resistiva, certa quantidade de corrente é fornecida ao cadinho que contém o material a ser evaporado aquecendo-o por efeito Joule. Os cadinhos utilizados são geralmente de tungstênio ou molibdênio, não devendo contaminar, reagir ou liberar gases como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio na mesma temperatura de evaporação do material orgânico.

Os substratos são postos em um porta-amostras e os materiais que serão depositados são postos nos cadinhos. Então, é acionada uma bomba mecânica, que permite a realização de um pré-vácuo de pressão 10^{-3} mbar na câmara de deposição. Em seguida, é ligada uma segunda bomba, que entra em funcionamento depois de atingir o pré-vácuo e é do tipo turbo molecular (Leybold), chegando a um vácuo final com pressão da ordem de 10^{-6} mbar. Os cadinhos são aquecidos pela passagem de altas correntes, controladas por fontes de tensão estabilizada Modelo-300Tr-1A, vaporizando os materiais de maneira controlada. Quando o material alcança o substrato, posicionado acima do cadinho, solidifica novamente devido à menor temperatura. Desse modo, é formado um filme fino uniforme. A espessura do filme e a taxa de deposição do material são controladas por um sensor Inficon, com resolução de 0,001 Å/s.

A Figura 3.12 mostra o esquema simplificado do sistema de deposição térmico resistivo de filmes finos, onde as posições 1 até 5 localizam-se os cadinhos que contém o material a ser depositado (fonte), nas posições 6 e 7 encontram-se dois cristais de quartzo do controlador Inficon, e nas posições 8 a 10 encontra-se o sistema constituído de três peças para fixação dos substratos. O sistema também conta com um obturador na posição 8, um porta máscaras na posição 9 os suportes para substratos nas posições 10 e 11. Finalmente, o sistema possui um eixo central para a rotação da porta-amostra controlado eletronicamente.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

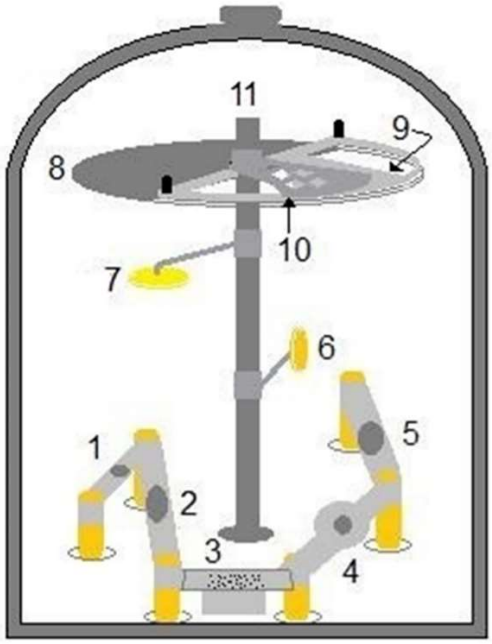

Figura 3.12 Sistema de evaporação térmica resistiva.

Como mencionado na seção anterior, esta etapa também é feita dentro da *glove-box*, por meio do equipamento Leybold Univex 300, que está acoplado a ela. O equipamento está disponível no laboratório de optoeletrônica molecular LOEM do departamento de física da PUC-Rio.

Por esse método, foram depositados os materiais C_{60} e alumínio. O primeiro, depositado com taxa de 0,3 Å/s até atingir a espessura de 40 nm. Já o último, foi depositado a uma taxa de 0,5 Å/s até atingir a espessura de 100 nm.

3.3
Caracterização dos filmes finos e dispositivos fabricados

3.3.1
Absorção UV-Vis

A absorção de energia depende da estrutura eletrônica da molécula e, por isso, a espectroscopia de absorção na região do UV-Vis tem ampla aplicação na caracterização de uma série de propriedades de diversas espécies orgânicas e inorgânicas. Como a energia absorvida é quantizada, o espectro de uma única transição eletrônica deveria corresponder a uma linha discreta. Esta previsão não se confirma, uma vez que a absorção eletrônica se sobrepõe a subníveis rotacionais e vibracionais. Assim, um espectro de UV-Vis, em geral, tem o aspecto de uma banda

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

larga. No entanto, para alguns materiais e em determinadas condições, como a baixas temperaturas, o espectro de absorção pode apresentar bandas mais estreitas.

As medidas de absorção óptica são de grande utilidade por permitirem a determinação do *gap* óptico de materiais orgânicos depositados na forma de filmes finos [116]. Para isso, foi determinado o comprimento de onda da absorção fundamental, que é obtido a partir do ponto de inflexão da curva de absorção, conforme Figura 3.13.

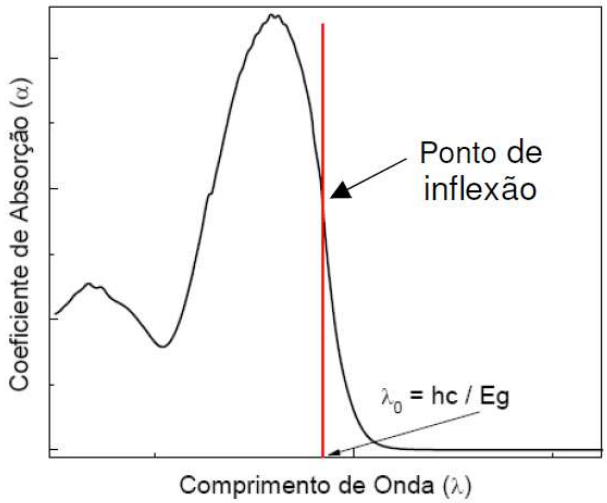

Figura 3.13 Exemplo de um espectro de absorção com a indicação de comprimento de onda λ_0 do *bandgap*.

Para as medidas de absorção na região do UV-Vis foi utilizado o espectrofotômetro marca Perkin-Elmer, modelo Lambda 950, disponível no Laboratório de Espectroscopia de Biomoléculas, do Departamento de Física da PUC-Rio. Nesse equipamento a fonte da luz UV é gerada por uma lâmpada de deutério, a qual emite num comprimento de onda entre os 190 nm e 380 nm e, para as medidas de absorção no comprimento de onda do visível (VIS), de 380 nm a 800 nm, o sistema troca para uma lâmpada de tungstênio.

Neste trabalho, as amostras medidas foram filmes finos do polímero estudado, sem ou com aditivos, blendas com PMMA ou tratamento térmico, depositados por *spin-coating* sobre lâminas de vidro, com espessura nominal de 30 nm. Com isso, as medidas de absorção foram realizadas à temperatura e atmosfera ambientes no intervalo de 380 nm a 700 nm, em um porta-amostras que garante que todas as amostras foram medidas na mesma posição em relação à base e à mesma distância da fonte de luz.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

3.3.2
Fotoluminescência

Para registrar os espectros de fotoluminescência dos filmes finos produzidos utilizou-se o espectrofluorímetro estacionário da Photon Technology International (PTI) modelo Quanta Master 40 (Figura 3.14). O aparelho possui uma lâmpada de xenônio de 75 W e dois monocromadores para selecionar, de forma automatizada, os comprimentos de onda de excitação e de detecção da emissão. A aquisição de dados foi feita utilizando-se um software dedicado a tal fim e o equipamento está disponível no laboratório de optoeletrônica orgânica e molecular (LOEM) da PUC-RIO. As amostras utilizadas foram preparadas seguindo o mesmo procedimento das amostras utilizadas paras medidas de absorção. As amostras para essa medida foram feitas da mesma forma que as de absorção, 30 nm do polímero estudado depositados por *spin-coating* em uma lâmina de vidro. Os espectros foram analisados entre 380 nm e 700 nm e o comprimento de onda incidente foi aquele em que o material possui seu máximo de absorção, obtido anteriormente pela espectroscopia UV-Vis.

Figura 3.14 Espectrofluorímetro estacionário da Photon Technology International (PTI) modelo Quanta Master 40.

3.3.3
Medidas CELIV

Para a técnica CELIV, o sistema utilizado consiste em dois equipamentos: um gerador de funções arbitrarias Tektronix – AFG3102C de 100MHz com dois canais e um osciloscópio Tektronix DPO 4102B de 1GHz. A Figura 3.15, apresenta a montagem experimental da técnica CELIV. Para realizar estas medidas, o dispositivo orgânico é colocado num porta-amostra especial (2). Em seguida, um sinal de onda quadrada é enviado do canal 2 do gerador de funções (1) para ativar

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

o *trigger* do gerador de funções arbitrárias (1) com uma rampa de tensão que é aplicada ao dispositivo (2). Finalmente, o sinal de saída do dispositivo é capturado no osciloscópio (3) e os dados são coletados no computador (4). Nesta tese a técnica CELIV foi utilizada para medir a mobilidade μ.

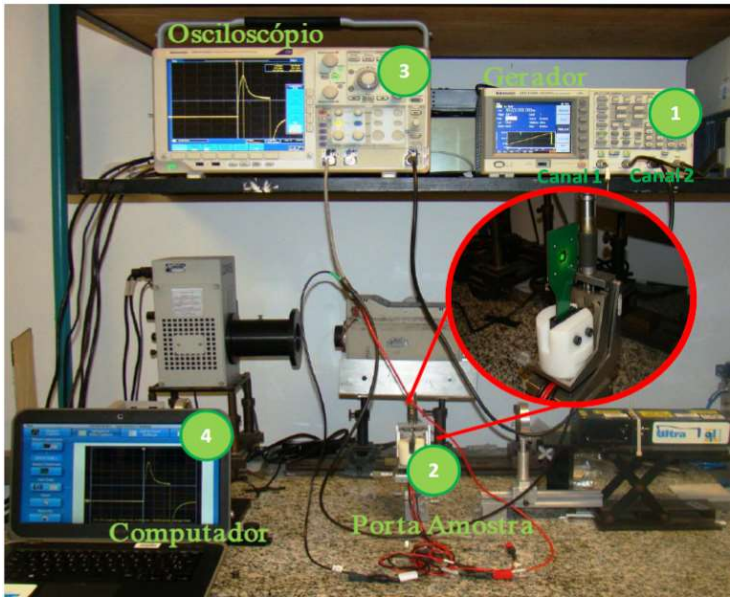

Figura 3.15 Montagem experimental da técnica CELIV.

3.3.4
Medidas elétricas J-V

Para a obtenção da curva característica J-V para um dispositivo fotovoltaico é utilizada uma fonte de tensão Keithley 2400 e um software desenvolvido pelo nosso grupo, sobre a plataforma *Labview*. Para a medida de curvas J-V foram confeccionados dispositivos OPV's com a seguinte estrutura: ITO/PEDOT:PSS(40nm)/ X(30nm)/C60(30nm)/Al(100nm), onde a camada X pode ser F8T2, rrP3HT, F8BT ou PFO. O PEDOT:PSS e a camada X foram depositadas por *spin-coating*, conforme o procedimento explicitado na seção 3.2.2 e o C60 e o alumínio foram depositados por evaporação térmica resistiva (seção 3.2.3).

As medidas foram feitas com o dispositivo no escuro e, em seguida, iluminado, sem encapsulamento. As medidas sob iluminação são realizadas por uma lâmpada de xenônio calibrada em 100mW/cm^2. Já calibrado o sistema e mantendo as condições de medição, são obtidos os valores de Voc, Jsc.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Como mostrado na subseção 2.3.4, esses valores foram usados para calcular o fator de preenchimento (FF) e, posteriormente, a eficiência quântica externa dos dispositivos. Com isso, foi possível comparar como cada tratamento (aditivos, tratamento térmico ou blenda com PMMA) influencia o funcionamento do OPV com cada polímero estudado na camada X.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

4
Resultados e discussões

Neste capítulo serão discutidos os resultados sobre as diferentes medidas obtidas através da caraterização por absorção UV-Vis, fotoluminescência (FL), extração de corrente por incremento linear de voltagem (CELIV), e caraterização elétrica de dispositivos fotovoltaicos para os filmes de F8T2, rrP3HT, PFO e F8BT. Para a análise dos resultados, a ordem dos polímeros é importante, já que dessa forma é possível estudar a relação entre os resultados obtidos anteriormente pelo grupo e os novos materiais estudados. Devido à experiência do grupo, esta tese começa com a caracterização UV-Vis e de fotoluminescência dos polímeros F8T2 e rrP3HT. Nesta parte do estudo se busca comparar as medidas ópticas de um material que é formado por duas unidades (floureno e bitiofeno) e de outro formado por politiofenos quando tratados com aditivos, termicamente ou com PMMA. Este estudo continua com a caracterização do polifluoreno PFO, seguido do F8BT, o qual é formado por um fluoreno F8 e a unidade benzotiadiazol BT.

É importante destacar que apesar de a concentração das soluções ter sido mantida constante durante a fabricação dos filmes, devido à natureza diferente dos polímeros diferentes tentativas foram feitas para manter a espessura ao redor dos 30 nm. Porém nas medidas de espessura para os filmes tratados com aditivos, não foi possível obter os mesmos valores durante o processo de fabricação. Por esse motivo, os espectros de absorção são apresentados em densidades ópticas (D.O). Além disso, sempre que for mencionada qualquer comparação de intensidades nesses gráficos, esta será sempre uma comparação relativa entre os picos numa mesma curva, não entre curvas ou em valores absolutos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

4.1
F8T2

4.1.1
Aditivos DIO, ODT e Octano

• Absorção

Diferentes estudos em filmes finos têm sido realizados com o intuito de entender a auto organização dos filmes finos de F8T2 [117], [118]. Nesses estudos tem sido encontrado que o uso de aditivos solventes pode mudar a morfologia dos filmes finos desses polímeros, melhorando propriedades como o transporte dos portadores de carga. Assim, nesta seção são estudados os efeitos da adição dos aditivos solventes DIO, ODT e Octano nos espectros de absorção UV-Vis e fotoluminescência em filmes finos de F8T2.

Com o intuito de comparar os resultados das medidas ópticas dos filmes finos de F8T2 com diferentes aditivos é importante garantir que as condições de fabricação sejam as mesmas para cada caso. Desse modo, na Figura 4.1 são apresentados os espectros de absorção a temperatura ambiente dos filmes finos de F8T2 sem nenhum tratamento. Na figura se observam dois picos de absorção em 460 nm (2,7 eV), que neste trabalho é definido como $A_{00;}$ e em 490 nm (2,5 eV), definido como A_{01} estão relacionados aos primeiros picos vibrônicos do espectro de absorção. Esses picos tem sido relacionados com a distribuição de duas conformações presentes no F8T2: a conformação *cis* (tiofenos orientados na mesma direção) relacionada ao primeiro pico A_{00}, e a conformação *trans* (tiofenos orientados em direções opostas) associado ao pico A_{01}[21].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

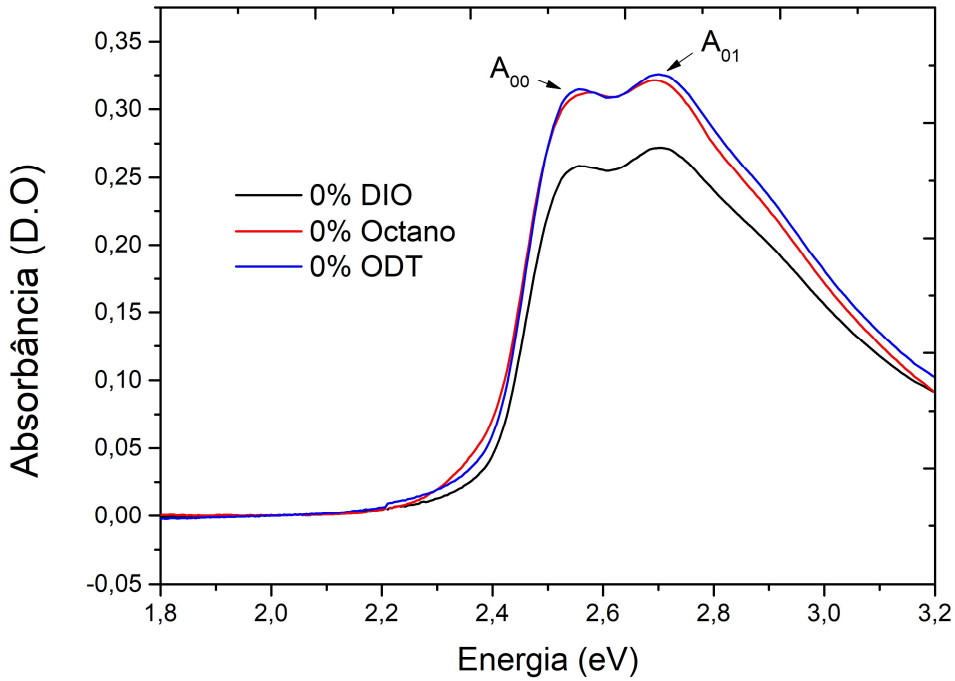

Figura 4.1 Medidas de absorção do F8T2 sem tratamentos.

- **Absorção F8T2/DIO**

Na Figura 4.2 são representados os espectros de absorção dos filmes finos de F8T2-DIO, com espessura ao redor de 30 nm. Na figura se observa que na curva relacionada ao F8T2 sem aditivo a intensidade do pico A_{01} é maior em comparação ao pico A_{00}. Este resultado muda totalmente quando a solução de F8T2 é tratada com pequenas porcentagens de aditivo DIO da solução do F8T2. Para este caso, se observa uma mudança na intensidade do pico A_{00} relacionado com absorção $S_0 \rightarrow S_1$, assim como um deslocamento para energias menores do mesmo.

Estes resultados têm efeitos na resposta fotofísica dos filmes e sugerem a formação de agregados tipo J. Isso também já tem sido discutido em outros materiais, como o MEH-PPV (poli-(2-metoxil-5-(2-etilhexil)oxi 1,4-fenileno vinileno)) [119] e o P3HT (poli-3-hexiltiofeno) [43], onde a organização das cadeias poliméricas tem aumentado a mobilidade dos portadores de carga nos diferentes filmes. Os agregados tipo J são identificados por seu forte acoplamento eletrônico entre cadeias, o que resulta no aumento das propriedades eletrônicas como o incremento na eficiência da fluorescência e o tempo de meia vida do éxciton. Esses resultados são importantes na fabricação de dispositivos como OLEDs e OPVs.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Conforme é apresentado na Figura 4.3, para os filmes finos depositados da solução tratada com diferentes porcentagens do aditivo é observado um aumento na razão das intensidades dos picos de absorção A_{00}/A_{01} para valores maiores que a unidade.

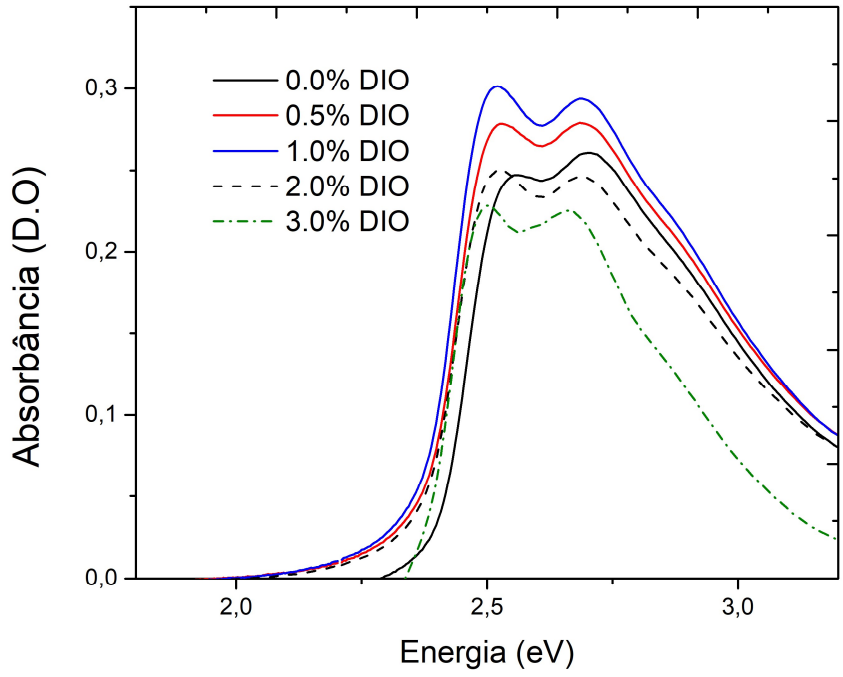

Figura 4.2 Medida UV-Vis para os filmes finos de F8T2 em função da porcentagem de aditivo DIO

Na Figura 4.3 é representado o comportamento das razões entre intensidades dos picos A_{00} e A_{01} para os filmes de F8T2 em função da concentração de DIO. Desses resultados é possível observar que com a adição dos valores de 1% e 2% de aditivo se obtém valores de A_{00}/A_{01} de 1,02 e 1,01 respectivamente. Desse modo, seguindo a teoria de Spano [120], como a razão entre os A_{00}/ A_{01} é maior do que 1, esses resultados estão relacionados com a formação de agregados tipo J [40]. Esses resultados são explicados por meio de um aumento das interações poliméricas na cadeia e entre cadeias (ver seção 2.3) que levam à formação de domínios quase-cristalinos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

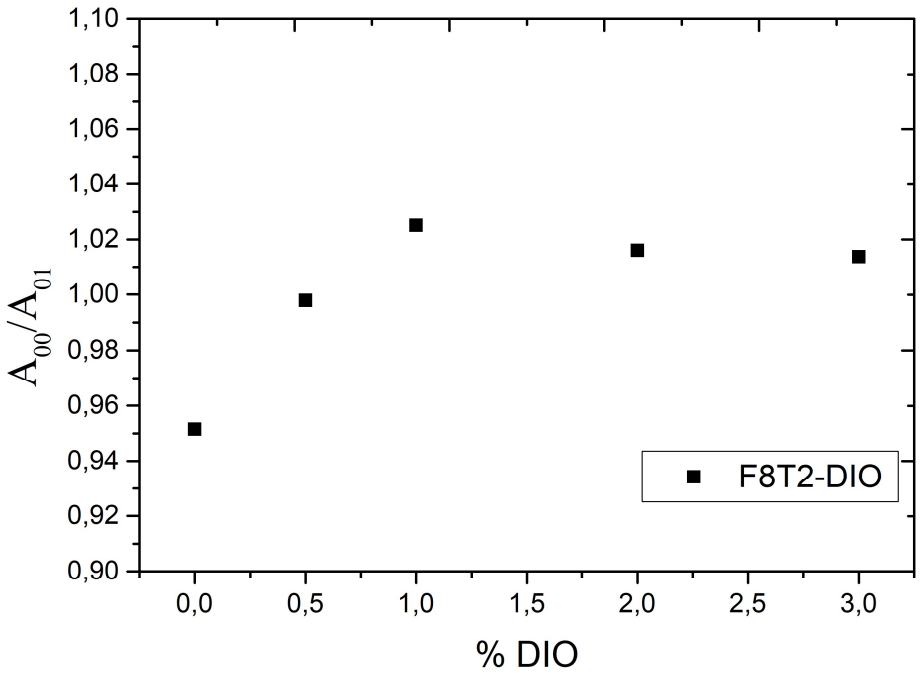

Figura 4.3 Razão A_{00}/A_{01} para os picos de absorção para os filmes finos de F8T2 em função da porcentagem do aditivo DIO

Para entender a influência do erro da medida de absorção nos valores da razão dos picos A_{00}/A_{01}, o espectro de absorção em um filme fino de F8T2 foi medido quatro vezes sucessivamente (Figura 4.4). Desses resultados, encontra-se uma variação nas intensidades dos picos de 0.991 ± 0.004. A variação das intensidades A_{00}/A_{01} entre o filme puro e com 1% de aditivo DIO é de 0.073, uma ordem de grandeza maior do que a incerteza na medição sequencial do mesmo filme. Dessa forma, fica claro que as variações da Figura 4.3 são reais.

Assim, devido à forma com a qual as intensidades dos picos de absorção se alteram, é determinada a formação de agregados tipo J. Nesses agregados, há um aumento nas interações poliméricas na cadeia que, possivelmente, levam a uma mudança conformacional dos tiofenos de *trans* para *cis*. Outra possível explicação para esses resultados seria a interação eletrostática entre os átomos de iodo do DIO e os átomos de hidrogênio ou de enxofre presentes nos tiofenos do F8T2. Desse modo, na conformação *cis* os átomos de hidrogênio dos tiofenos, com uma carga parcialmente positiva, são orientados na direção da carga negativa dos átomos de iodo do DIO, enquanto na conformação *trans* o átomo de enxofre é orientado na direção do átomo do iodo [21].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

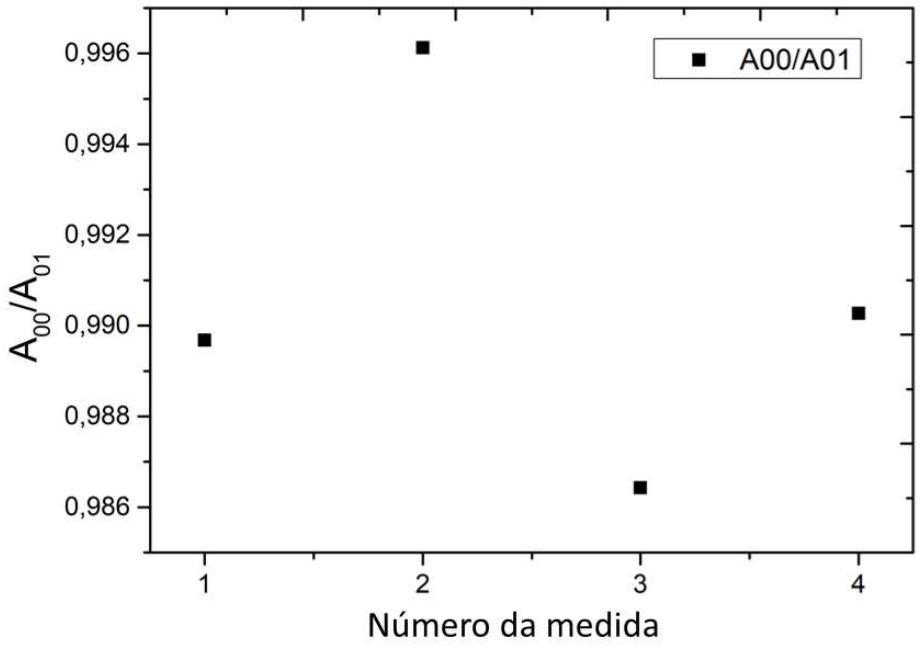

Figura 4.4 Repetição da medida do valor da razão A_{00}/A_{01} dos filmes finos de F8T2 sem aditivos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Para entender as medidas ópticas, previamente foram realizadas simulações via teoria do funcional de densidade (DFT) numa colaboração com o grupo do departamento de física da UFPR. Nesse estudo foram simulados os sistemas F8T2 usando como solvente o clorobenzeno (F8T2/CB) e com o tratamento de aditivo DIO (F8T2/CB-DIO). Para o sistema F8T2/CB foi usada uma caixa de dimensões de $(20 * 20 * 60)$ nm^3 com 1575 polímeros e $1{,}33 \times 10^6$ moléculas de clorobenzeno. Cada polímero dessa simulação contém 10 unidades de repetição com uma massa molecular aproximada de $5{,}53 \times 10^3 u$. Para o sistema F8T2/CB-DIO, foi usado um volume inicial de simulação de $(30 * 30 * 60)$ nm^3 com 100 polímeros, contendo 16 unidades de repetição e 472 unidades de DIO.

Assim, a partir dessas simulações na Figura 4.5, são representadas as variações da concentração dos grupos dos bitiofenos em função do ângulo diédrico (ângulo formado entre os planos dos anéis de tiofeno). Nessa figura, são representados os tiofenos do F8T2 na conformação *cis*, para os ângulos entre 0,0˚ a 90,0˚ e conformações *trans* para os ângulos maiores de 90˚. As curvas vermelha e azul representam a população diédrica entre os tiofenos durante a evaporação do solvente e do DIO. As curvas pretas representam o potencial torcional e as linhas cinzas representam o potencial torcional efetivo [121] devido à população diédrica entre os tiofenos durante a evaporação do solvente e solvente com DIO. Na Figura

4.5a parte superior, nota-se que para um tempo zero, 100% da população encontra-se na conformação *trans*. Uma vez percorrido 1 ns, a população na conformação *trans* diminui para 93.3%, o que indica o surgimento de 0,7% de conformações *cis*. Ao comparar neste mesmo tempo o segundo sistema, onde foi adicionado o aditivo DIO (Figura 4.5b), observa-se o surgimento de 18,8% de conformações *cis*, evidenciando os efeitos do DIO na simulação.

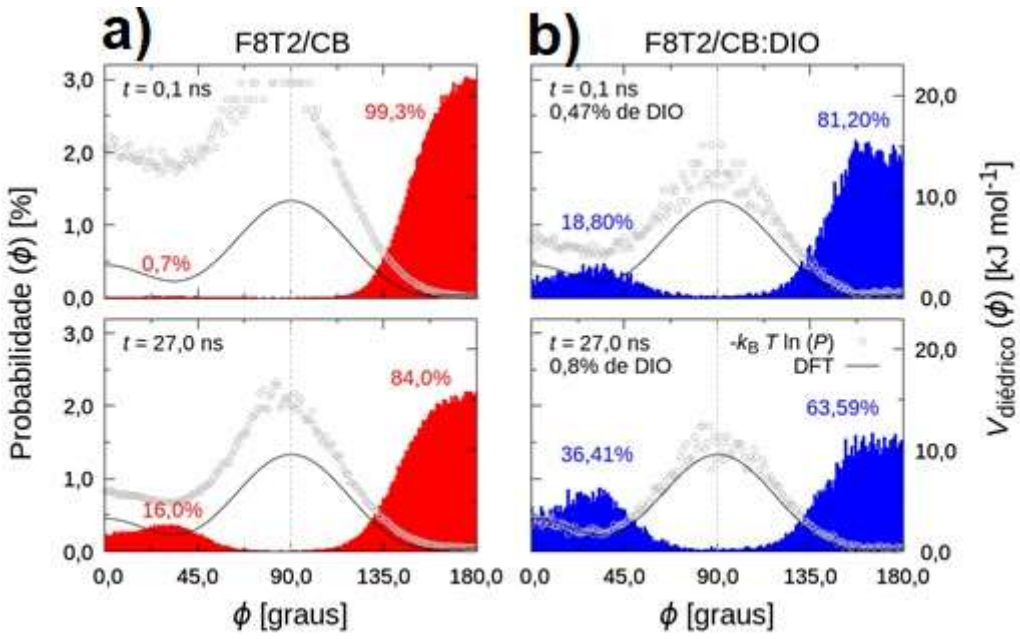

Figura 4.5 População diédrica entre os tiofenos durante a evaporação do solvente CB (curvas vermelhas e azul). O potencial rotacional está representado por a curva preta, previamente estudado pela técnica de DFT, implementado a dinâmica molecular e os pontos em cinza representam o potencial torcional efetivo calculado devido à população diédrica.

Os potenciais efetivos das populações diédricas foram simulados usando a distribuição de Boltzmann para verificar se de fato condizem com o potencial estudado via DFT, implementando inicialmente as curvas em preto da Figura 4.5. O resultado dessa transformação são os pontos cinzas. Vemos que mesmo depois do fim da evaporação de solvente no primeiro sistema em t=27,0 ns, o potencial efetivo não corresponde com o potencial implementado inicialmente. Por outro lado, no segundo sistema, mesmo antes de finalizar a evaporação (pois o tempo total de evaporação é de t=373,0 ns), o potencial efetivo já é bem similar ao potencial implementado inicialmente. A partir desse momento, a distribuição diédrica não tem mais variações.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Em outras palavras, o DIO aumenta a densidade das conformações *cis*. Esse efeito é devido à intensidade de interação, descrita pela equação de Lennard-Jones, dos iodos presentes no DIO com os enxofres presentes no F8T2. Isso fornece um tipo de blindagem espacial, uma vez que a preferência está na interação DIO-tiofeno no lugar de CB-tiofeno. Das otimizações de geometria molecular em DFT nessa simulação, se percebe que as cargas atômicas parciais dos iodos e enxofres são de maior intensidade e contrárias. Dessa forma, a interação DIO-tiofeno favorece também uma blindagem eletrostática, fazendo com que os enxofres dos tiofenos (de cargas de mesmo sinal) permaneçam próximos, caracterizando a conformação *cis*.

- **Fotoluminescência F8T2/DIO**

Na Figura 4.6 são representados os espectros de fotoluminescência (FL) para os filmes de F8T2 com DIO. Os espectros FL foram medidos à temperatura ambiente com um comprimento de onda incidente de 462 nm, que corresponde ao máximo do pico de absorção do F8T2. Dos resultados observa-se que a razão das intensidades I_{FL}^{00}/I_{FL}^{01} diminui. Esses resultados descrevem a formação de agregados tipo J, como foi discutido na seção 2.3. Esse comportamento é devido ao incremento da desordem, o que leva o éxciton a ficar mais localizado. A razão dos picos de fotoluminescência apresenta uma relação linear com o comprimento de coerência do éxciton $I_{FL}^{00}/I_{FL}^{01} \propto L_{coe}$. Assim, com a diminuição da razão entre as intensidades dos picos de fotoluminescência o comprimento de coerência do éxciton diminui. Desse modo, o espectro de fotoluminescência permite descrever como nos agregados J as interações na cadeia governam a dinâmica nas cadeias poliméricas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

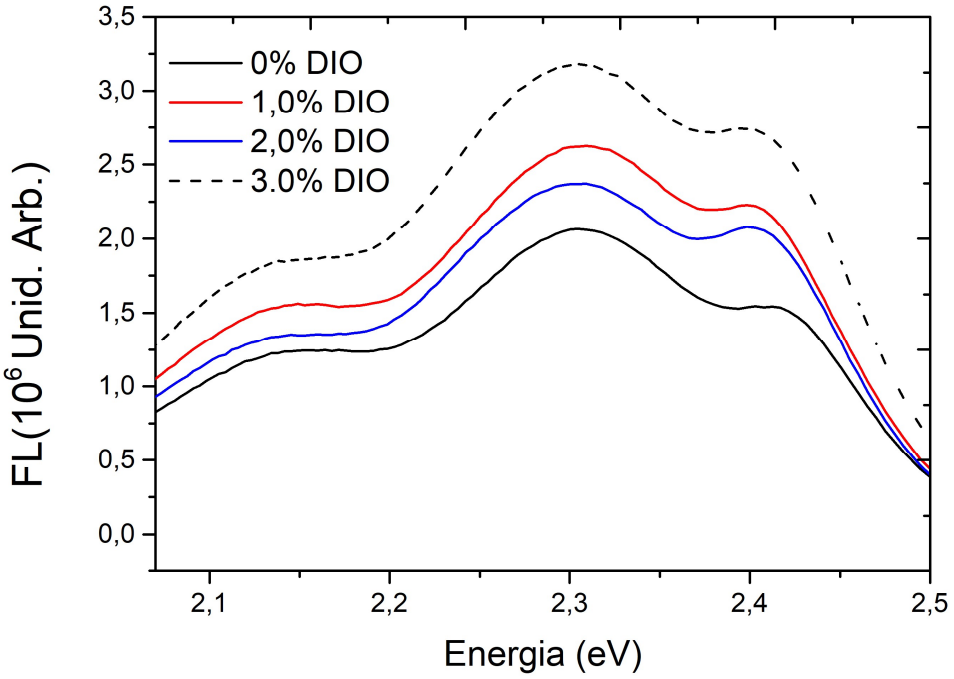

Figura 4.6 Curvas de fotoluminescência para os filmes de F8T2 em função da porcentagem do aditivo DIO

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

- **Absorção F8T2/ODT**

Como resultado adicional, foram estudados os espectros de absorção dos filmes finos do F8T2 tratados com o aditivo ODT. Conforme é apresentado na Figura 4.7, os espectros de absorção dos filmes finos de F8T2 tratados com o aditivo ODT, apresentam um deslocamento para energias menores (deslocamento batocrômico) como influência do tratamento com o aditivo o que pode ser descrito pela auto-organização das cadeias poliméricas como resultado da formação de agregados tipo J [122]. Isso significa que o tratamento com o aditivo ODT melhora o ordenamento, o que, em analogia com os resultados para os filmes de F8T2 tratados com o aditivo DIO, é entendido por meio da mudança na orientação dos tiofenos passando de uma conformação *trans* para uma conformação *cis*.

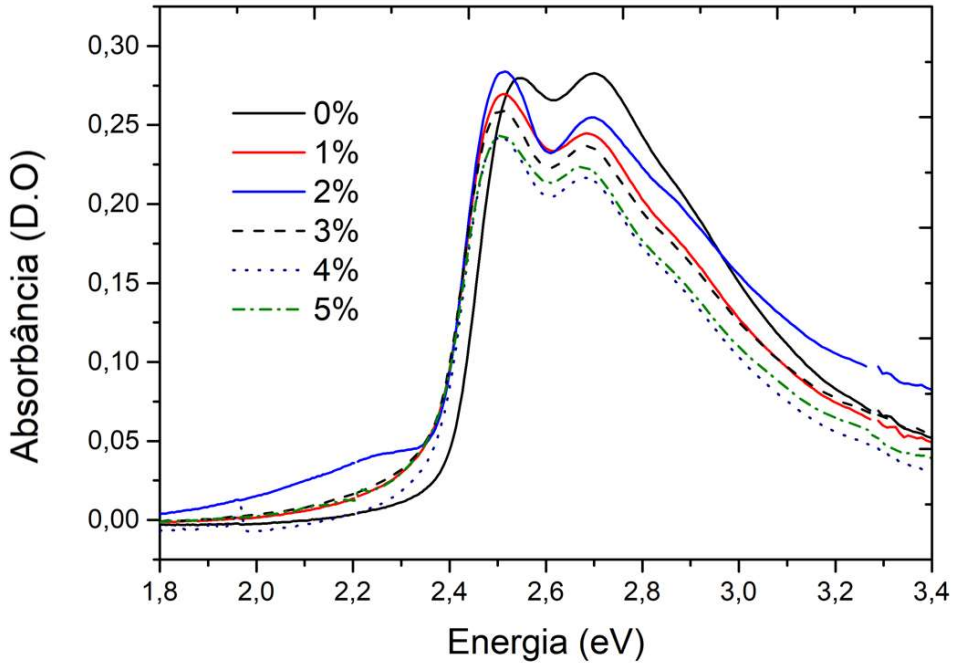

Figura 4.7 Medida UV-Vis para os filmes finos de F8T2 em função da porcentagem de aditivo ODT

Na Figura 4.8 são representadas a razões entre os picos de absorção A_{00}/A_{01} para os filmes finos de F8T2 e F8T2 em função da concentração do aditivo ODT. Note que em comparação com os de absorção dos filmes de F8T2 com o aditivo DIO, todos os valores das razões A_{00}/A_{01} são maiores que a unidade. Desse modo, como no caso anterior, a variação dos picos A_{00} e A_{01}, indica um comportamento fotofísico de agregados tipo J [41].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

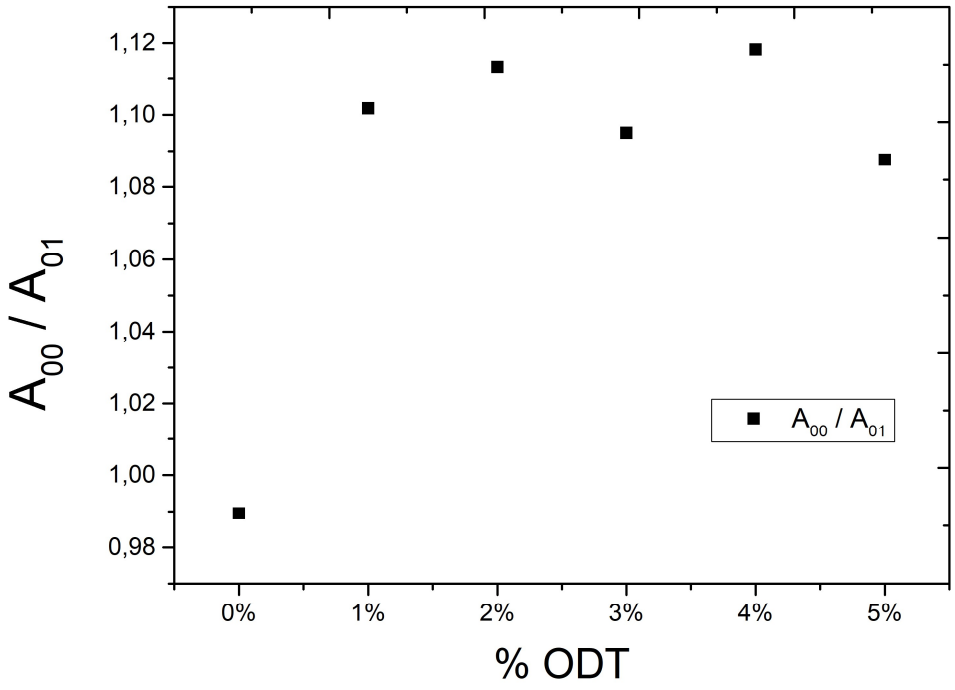

Figura 4.8 Razão A_{00}/A_{01} para os picos de absorção para os filmes finos de F8T2 em função da porcentagem de aditivo ODT

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

- **Fotoluminescência F8T2/ODT**

Na Figura 4.9 são apresentados os espetros de fotoluminescência dos filmes finos de F8T2 em função da porcentagem de aditivo ODT. Na figura se obseva que para os filmes de F8T2 com o aditivo ODT há uma diminuição da razão das intensidades do picos I_{FL}^{00}/I_{FL}^{01} em função da porcentagem de ODT. Como foi explicado na seção 2.3, essa diminuição está relacionada com a formação de agregados tipo J. Na teoria dos agregados J, é discutido que a diminuição da razão picos está relacionada com o aumento da temperatura ou da desordem, o que deixa o éxciton mais localizado [40]. Desse modo, nos agregados J a razão dos picos de fotoluminescência se relaciona linearmente com o comprimento de coerência do éxciton $I_{FL}^{00}/I_{FL}^{01} \propto L_{co}$.

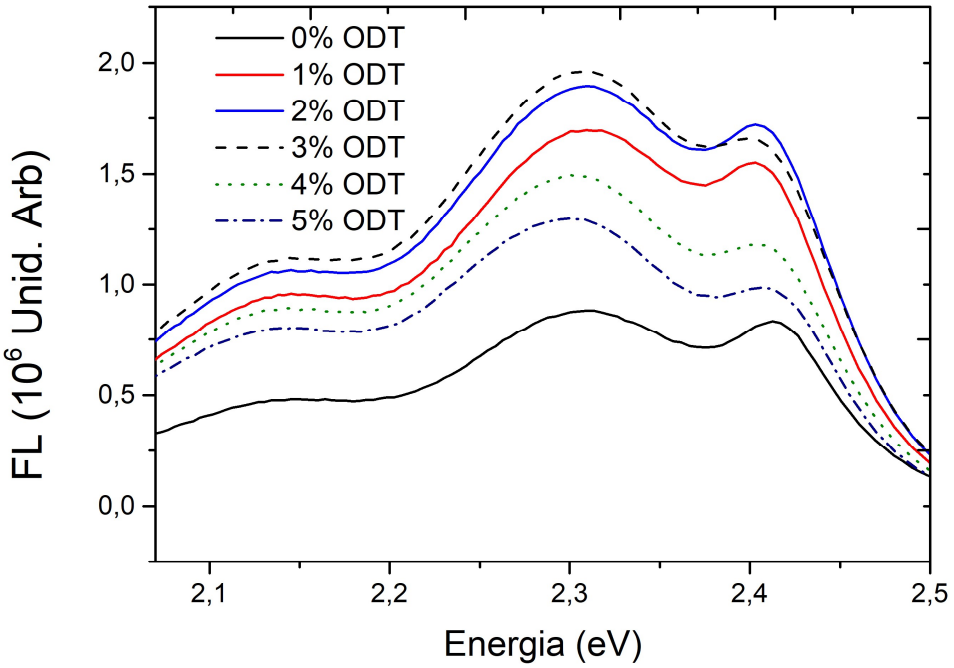

Figura 4.9 Espectros de fotoluminescência para os filmes de F8T2 em função da porcentagem de aditivo ODT

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

- **Absorção F8T2/Octano**

Na Figura 4.10 são relacionados os espectros de absorção para os filmes de F8T2 e F8T2 com o aditivo Octano. Nota-se que, em comparação aos espectros de absorção dos filmes finos de F8T2 com os aditivos DIO e ODT, a adição do octano na solução de F8T2 não altera as relações entre as intensidades dos picos de absorção. Do mesmo modo, não se observa um deslocamento dos picos em energia. Esses resultados parecem indicar que o aditivo não influencia na morfologia dos filmes de F8T2, nem na conformação do polímero. Uma possível explicação está na estrutura do aditivo. Diferentemente dos outros dois aditivos usados anteriormente, o octano é um hidrocarboneto simples, não sendo capaz de interagir fortemente com os átomos de enxofre dos tiofenos. Outra variável importante é a temperatura de ebulição de octano, 125-127 ºC, que é menor do que a do clorobenzeno (131ºC) e a temperatura dos outros dois aditivos, DIO (167-169ºC) e ODT (269-270ºC). A baixa temperatura de ebulição do Octano não favorece a formação de agregados em comparação com os aditivos ODT e DIO, que devido as suas temperaturas de ebulição maiores, aumentam o tempo de formação do filme concedendo mais tempo para que as cadeias poliméricas se organizem [51], [123].

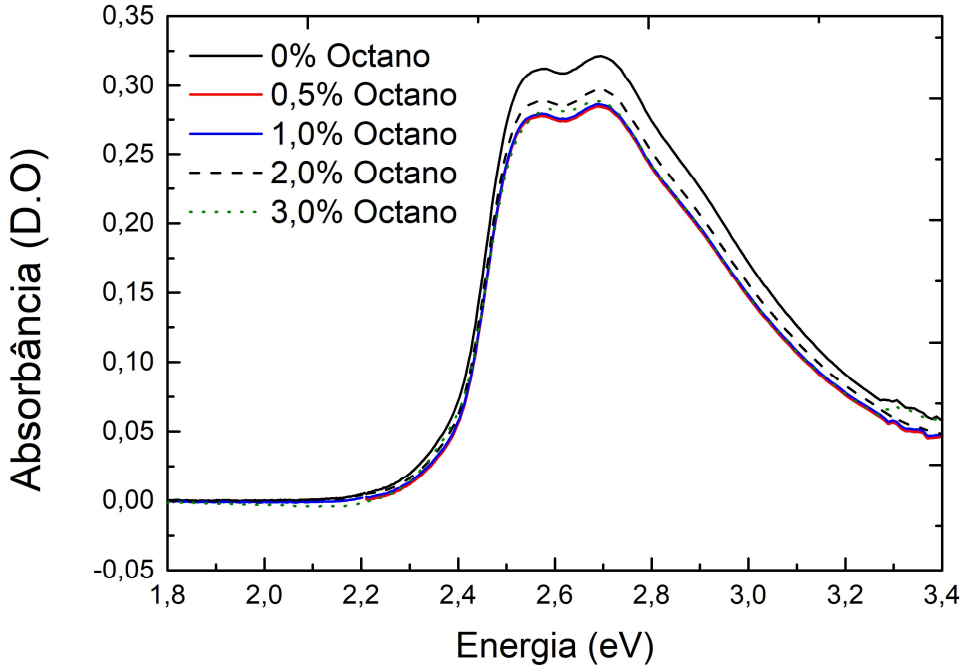

Figura 4.10 Medida UV-Vis para os filmes finos de F8T2 em função da porcentagem de aditivo octano

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

- **Fotoluminescência F8T2/Octano**

Na Figura 4.11 são apresentados os espectros de fotoluminescência para os filmes finos de F8T2 e F8T2 com Octano. Da figura se pode notar que os espectros de emissão não apresentam deslocamentos em energia, sugerindo pouca ou nenhuma influência desse aditivo.

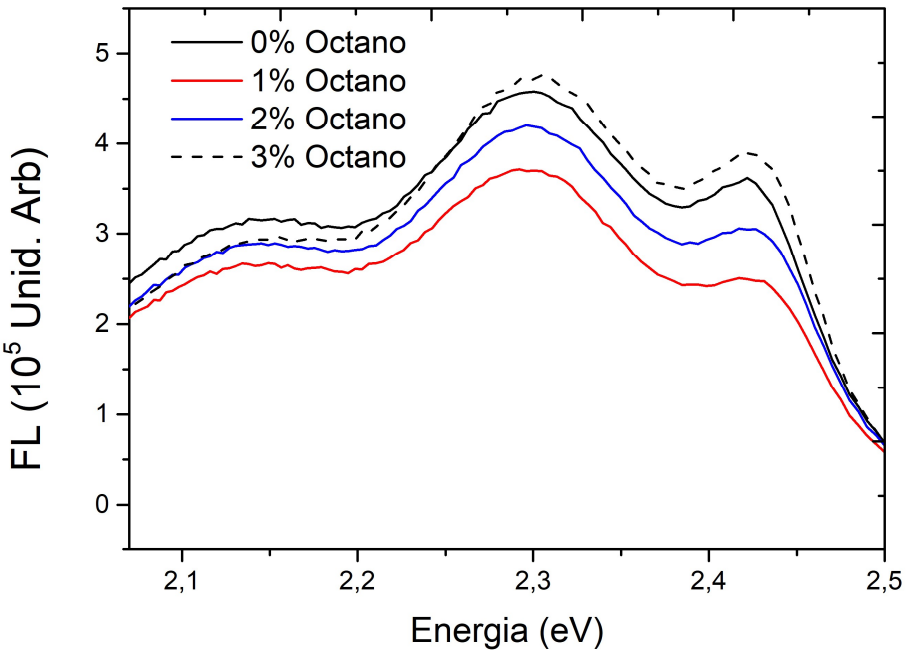

Figura 4.11 Espectros de fotoluminescência para os filmes de F8T2 em função da porcentagem de octano

4.1.2
Tratamento térmico

Nesta seção serão estudados os efeitos do tratamento térmico nos filmes finos de F8T2 através da análise de seus espectros de absorção. A Figura 4.12 apresenta os espectros de absorção dos filmes finos de F8T2 para diferentes tratamentos térmicos usando clorobenzeno como solvente. Para isso, foram escolhidas diferentes temperaturas conforme as transições de fase do F8T2. Dessas medidas, têm-se encontrado que, para tratamentos térmicos com temperaturas entre 216˚C e 275˚C, os filmes se encontram em uma fase de cristal líquido, e para temperaturas maiores de 300˚C isotrópica [89].

Para temperaturas maiores que 130˚C, observa-se um deslocamento para o vermelho, o que representa um aumento na interação entre cadeias [124]. Na, pode ser observada também uma diminuição nas intensidades dos espectros à medida que a temperatura aumenta. Isso significa que possivelmente o tratamento térmico cria domínios não ordenados, desfavorecendo os processos de absorção. No entanto, nos espectros de absorção também é observada a variação das intensidades da razão dos picos de absorção A_{00}/A_{01}, conforme é apresentado no detalhe da mesma figura. Dos resultados, é possível observar que o tratamento térmico favorece um pequeno deslocamento do espectro de absorção para baixas energias, assim como o aumento na intensidade do valor de A_{00}/A_{01} à medida que a temperatura aumenta, até alcançar o valor de 200 ˚C, sem que essa razão ultrapasse o valor de 1.0. Podemos dizer que o tratamento térmico nos filmes de F8T2 favorece as interações na cadeia polimérica, o que permite a mudança de uma conformação *trans* para uma conformação *cis*.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

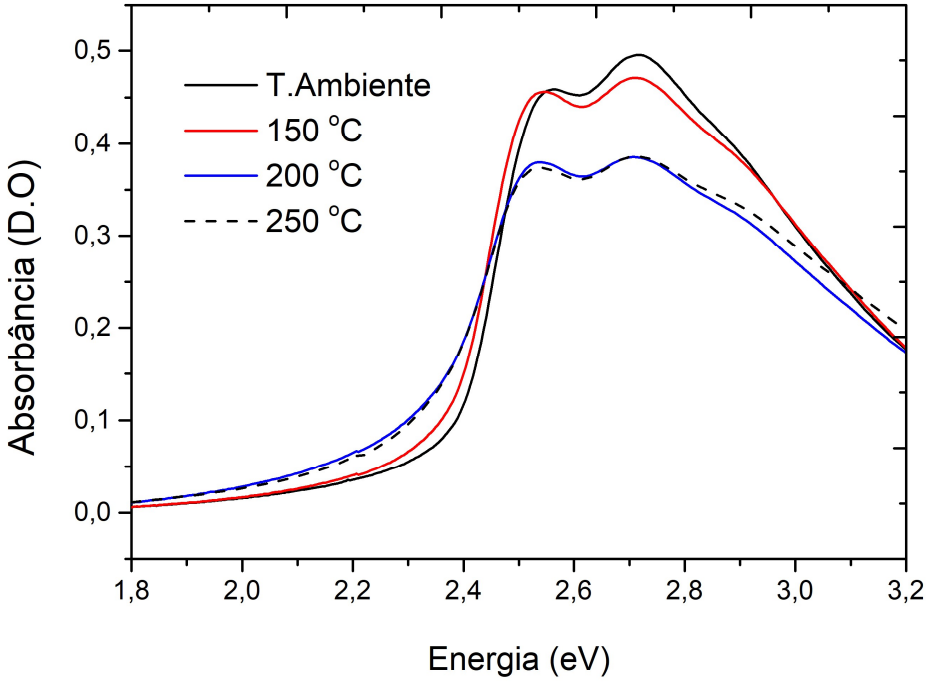

Figura 4.12 Espectros de absorção do tratamento térmico para os filmes de F8T2 em função da temperatura

Na Figura 4.13 são relacionados os espectros de fotoluminescência para os filmes finos de F8T2 com e sem tratamentos térmicos. Da figura se observa que, como resultado do tratamento térmico, o valor da razão I_{FL}^{00}/I_{FL}^{01} diminui com o aumento da temperatura, o que se relaciona com a formação de agregados tipo J [40].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

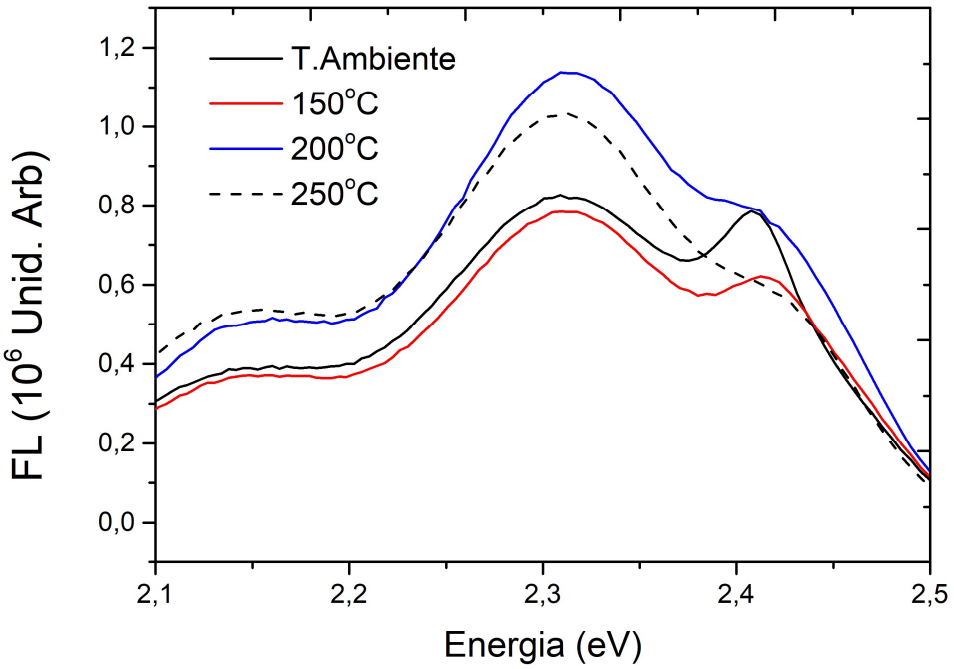

Figura 4.13 Espectros de fotoluminescência para os filmes finos de F8T2 tratados termicamente em função da temperatura

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

4.1.3
Blenda com PMMA

• Absorção F8T2/PMMA

Nesta seção estudaremos os efeitos da adição de um polímero isolante como o PMMA nos espectros de absorção dos filmes finos de F8T2. Na Figura 4.14 são apresentados os espectros de absorção UV-Vis para os filmes finos de F8T2 em função da concentração de PMMA. Do gráfico, pode ser observado que o aumento da porcentagem de PMMA não gera deslocamentos em energia do espectro de absorção. Não obstante, o aumento da porcentagem de PMMA gera uma variação na relação entre as intensidades dos picos de absorção.

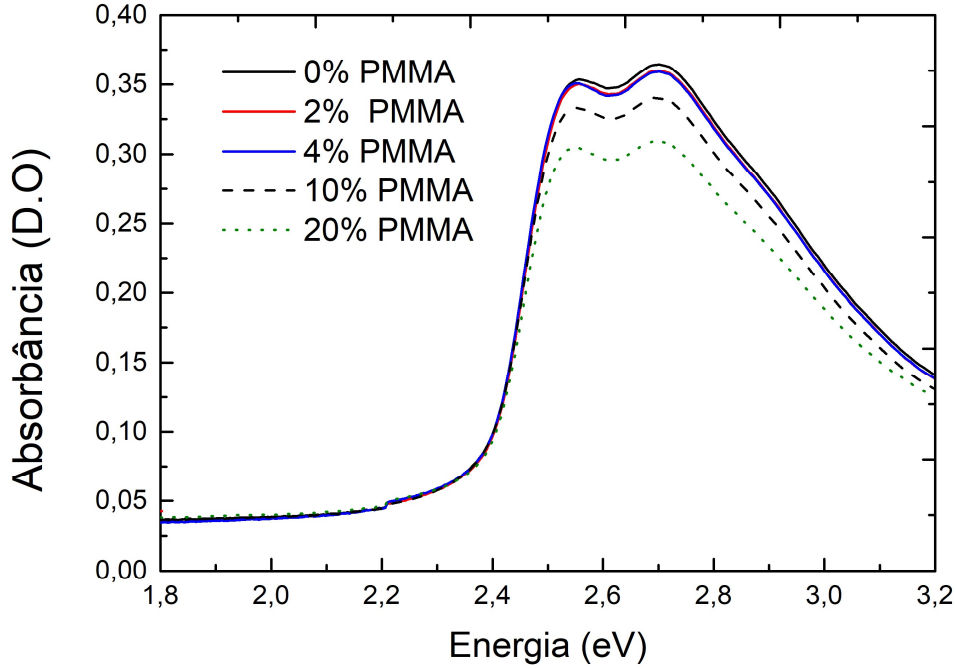

Figura 4.14 Espectros de absorção para do filme F8T2 em função da porcentagem de PMMA

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Assim como nos casos anteriores, na Figura 4.15 é apresentada a razão dos picos A_{00}/A_{01} (lembrado que A_{00} e A_{01} representam o primeiro e segundo pico do espectro de absorção, de menor a maior energia e relacionam as conformações *cis* e *trans* respectivamente) em função da porcentagem de PMMA. Note que existe uma correlação entre o aumento da porcentagem de PMMA e o incremento do valor da razão entre os picos. Porém, até a adição do 20% de PMMA, os valores de A_{00}/A_{01} não ultrapassam a unidade. Isso representa que, para essas porcentagens de PMMA, obtém-se uma organização do filme sem se obter uma alta densidade de domínios cristalinos no filme fino como resultado da formação de agregados J. Esse resultado está possivelmente relacionado com a não mudança na conformação *trans-cis* dos tiofenos presentes no F8T2.

Com o intuito de saber se existe uma porcentagem de PMMA que favoreça a organização das cadeias polimérica, foram medidos os espectros de absorção das blendas F8T2-PMMA para altas concentrações de PMMA (Figura 4.16). Da figura, se observa que o aumento da quantidade do PMMA na blenda diminui a intensidade absorção dos filmes, devido à sua transparência. Observe que os valores da razão das intensidades dos picos aumentam ligeiramente à medida que o PMMA é adicionado, e que a razão das intensidades A_{00}/A_{01} supera o valor de 1. Dessa forma se observa que altas concentrações de PMMA favorecem o ordenamento das

cadeias poliméricas assim com uma mudança nas intensidades dos picos de absorção filme, relacionada à mudança de uma conformação *trans* para a conformação *cis*.

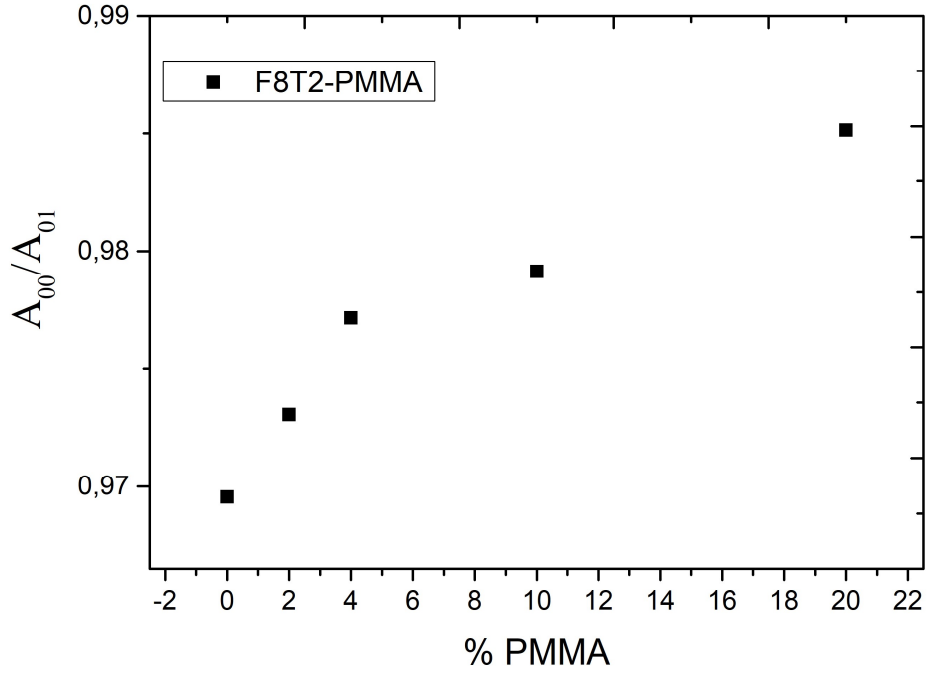

Figura 4.15 Razão dos picos de A00/A01 dos espectros de absorção UV-Vis dos filmes de F8T2 em função da porcentagem de PMMA.

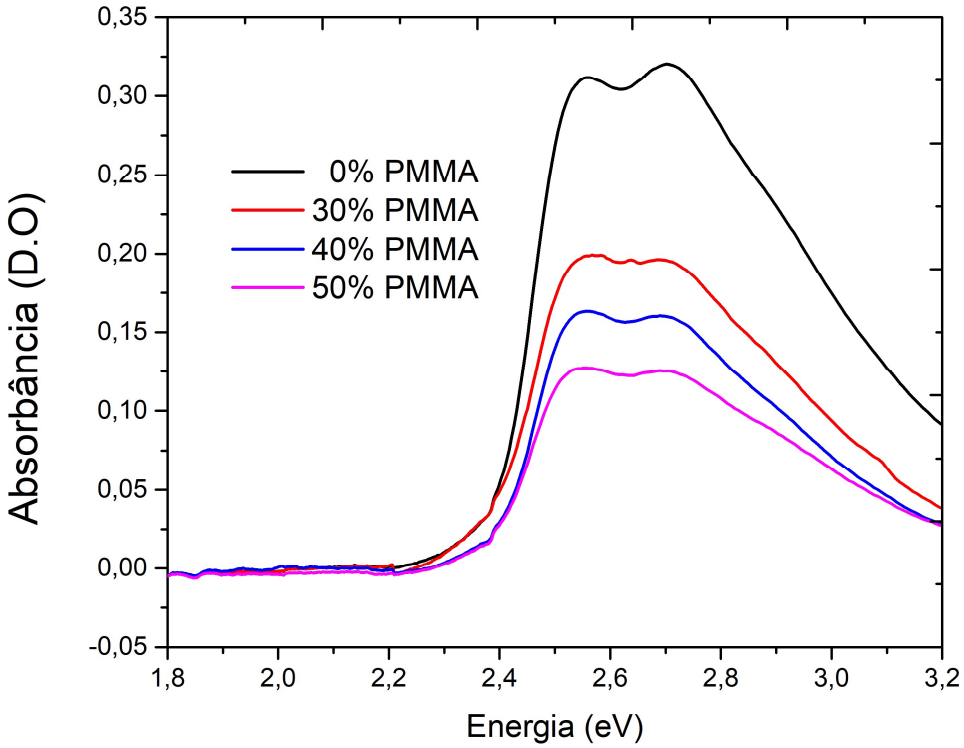

Figura 4.16 Espectros de absorção para do filme F8T2 em função da porcentagem de PMMA.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Na Figura 4.17 são relacionadas as razões dos picos de absorção A_{00}/A_{01} em função da porcentagem de PMMA.

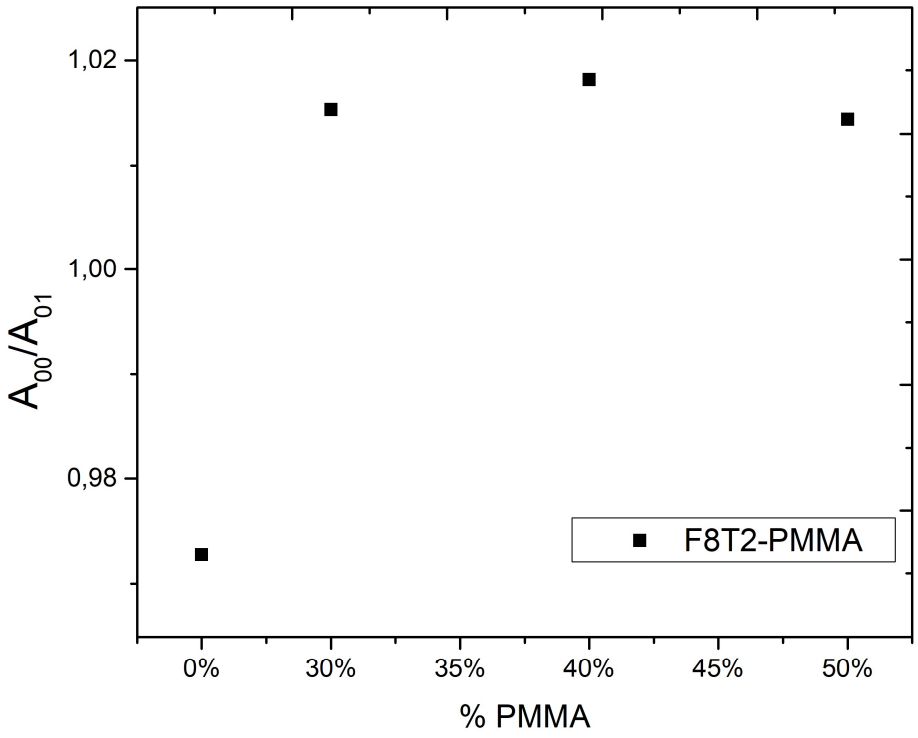

Figura 4.17 Razão dos picos de A00/A01 dos espectros de absorção UV-Vis dos filmes de F8T2 em função da porcentagem de PMMA.

- **Fotoluminescência F8T2/PMMA**

Na Figura 4.18 são apresentados os espectros de fotoluminescência dos filmes finos de F8T2 com PMMA. Na Figura 4.19, pode se observar que com o aumento da concentração do PMMA na solução de F8T2, o valor da razão entre as intensidades I_{FL}^{00}/I_{FL}^{01} diminui, indicando a formação de agregados tipo J. Esse resultado está relacionado com o favorecimento das interações entre cadeias, o que pode indicar a formação de domínios cristalinos no filme.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

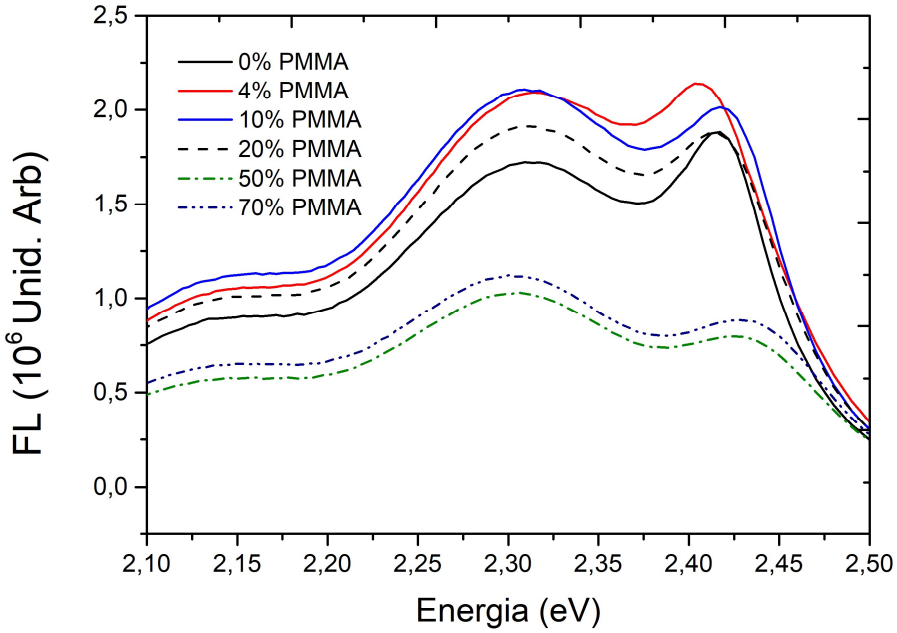

Figura 4.18 Espectros de fotoluminescência para os filmes finos de F8T2 em função da porcentagem de PMMA

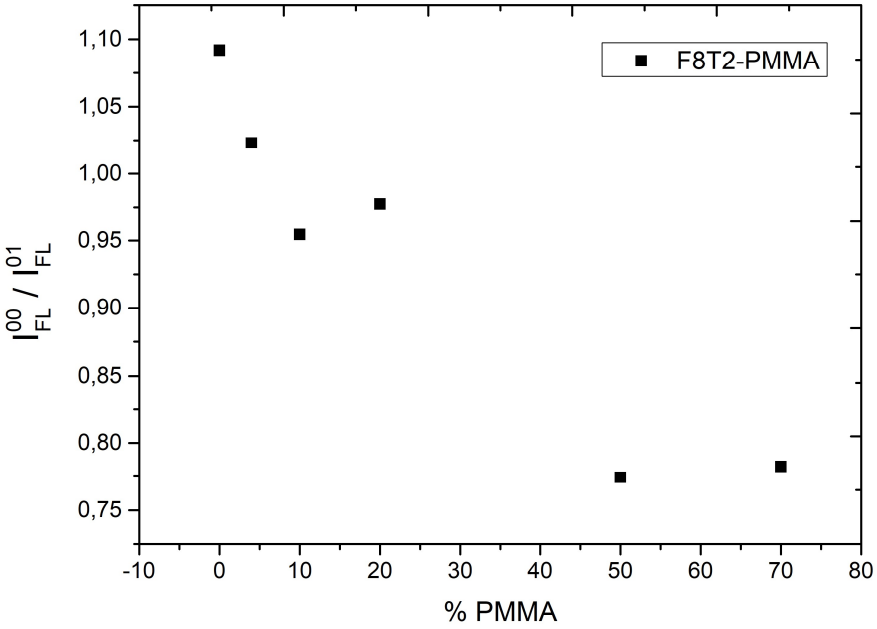

Figura 4.19 Razão dos picos de A00/A01 dos espectros de absorção UV-Vis dos filmes de F8T2 em função da porcentagem de PMMA

4.1.4
Medidas de AFM

Nos resultados de AFM (Figura 4.20) são apresentadas as imagens das medidas de rugosidade dos filmes finos de F8T2, F8T2 tratado com 1% de DIO e F8T2 tratado termicamente com uma temperatura de 200 ℃, em substratos de silício. Os valores dos tratamentos com aditivo DIO e térmico foram escolhidos porque para esses valores foram observadas as maiores variações nas intensidades

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

dos picos de absorção. Os filmes foram depositados sobre ITO numa área de $(1 \times 1\ cm^2)$. Na Tabela 4.1 são apresentadas as diferentes medidas. Para o filme fino de F8T2 se obteve um valor de rugosidade de $1{,}34\ nm$. O resultado das medidas de rugosidade para o filme fino de F8T2 com tratamento térmico foi parecido com os resultados obtidos para o filme sem tratamentos. Finalmente, para o filme de F8T2 com o tratamento de aditivo DIO se obteve um aumento na rugosidade $4.38\ nm$, resultado que pode estar relacionado com o incremento da organização das cadeias poliméricas nos filmes.

Os tratamentos térmicos e de aditivos tem uma influência direta na morfologia dos filmes. O aumento da rugosidade da superfície dos filmes pode contribuir com parâmetros para a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos, já que à medida que a rugosidade aumenta, também aumenta a área de contato entre a camada doadora e a aceitadora, levando a um possível aumento da dissociação do éxciton [92].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Tabela 4.1 Valores de rugosidade e espessura dos filmes de F8T2

Amostra	Ra (nm)	Espessura (nm)
F8T2	1,34	32 ± 2
F8T2 1 % DIO	4,38	35 ± 2
F8T2 Térmico	1,50	42 ± 4

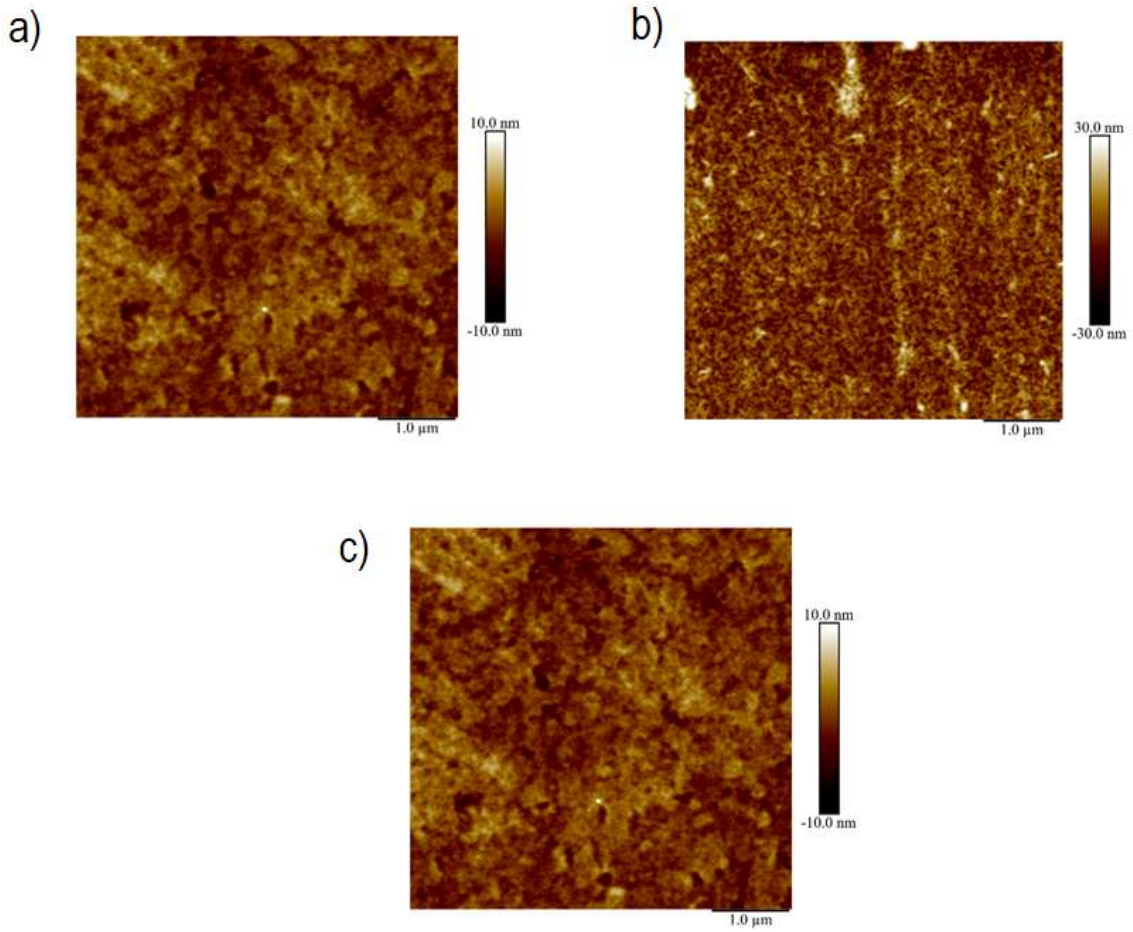

Figura 4.20 Imagem obtidas por AFM para os filmes finos de F8T2 depositados em ITO. a) Filme fino de F8T2 sem aditivos, b) Filme fino de F8T2 com 1% do aditivo DIO, c) Filme fino de F8T2 com tratamento térmico de 200 ℃. Estas medidas foram realizadas no laboratório *flow chemistry and nanochemistry research group* do professor Omar Pandoli. Estas amostras foram medias no AFM da Bruker no modo *Tapping*.

4.1.5
Medidas de CELIV

Com o intuito de estudar a resposta elétrica dos filmes com tratamento térmico, a adição do aditivo, e as blendas de PMMA nos filmes finos de F8T2, medidas de CELIV foram realizadas em dispositivos construídos com a estrutura de ITO/F8T2/Al. A Figura 4.21 relaciona a densidade de corrente medida indiretamente por meio do osciloscópio aplicando-se um pulso de tensão triangular contínuo $A = dV/dt$.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

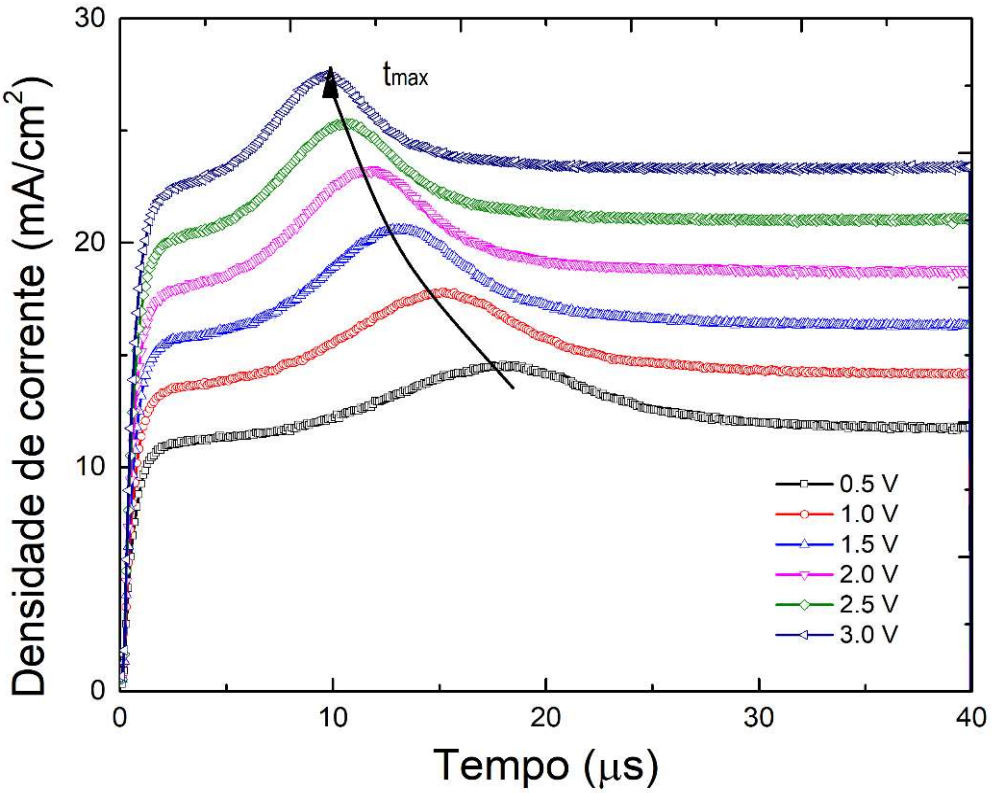

Figura 4.21 Medidas CELIV para o filme com F8T2 usando um tempo de rampa 40μs e uma tensão offset de -2,0 V

Assim, variando os valores da tensão offset e mantendo uma rampa de tempo constante de 40μs, é possível determinar o tempo máximo de extração para cada curva. Com esses valores, é feito o gráfico apresentado na Figura 4.22. Desse gráfico é obtido o coeficiente angular θ das curvas e, por fim, com a equação 4.1, é possível determinar a mobilidade μ de cada dispositivo.

$$t_{máx} = \sqrt{\frac{2}{3\mu}\frac{d}{A^{1/2}}} \qquad \theta = \sqrt{2d^2/3\mu} \tag{4.1}$$

com d a espessura do filme, e A a tensão pico a pico dividida pelo tempo de rampa.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

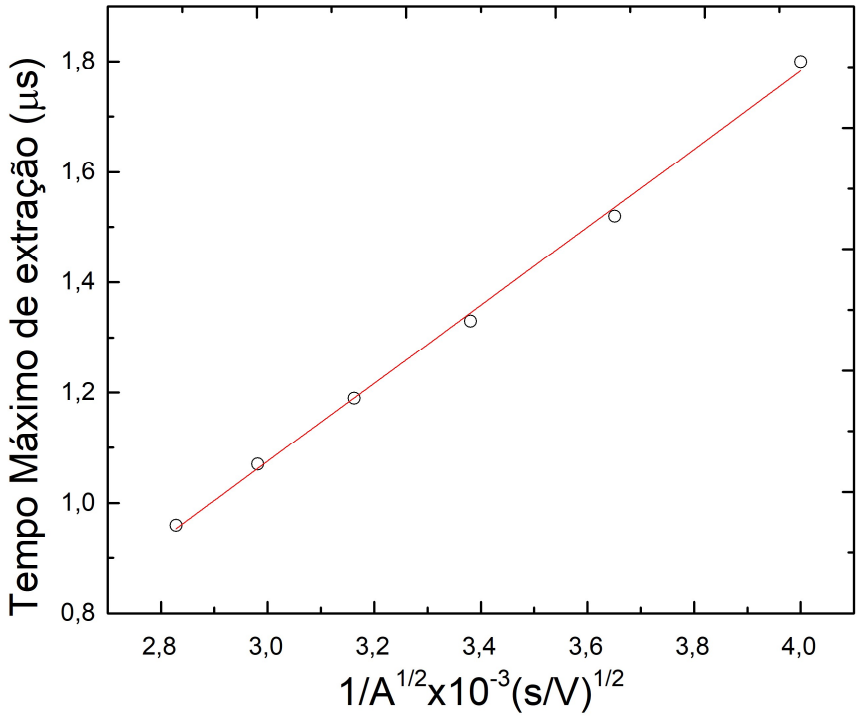

Figura 4.22 Tempo máximo de extração $t_{máx}$ em função de $1/A^{1/2}x10^{-3}$ $(s/V)^{1/2}$

A Tabela 4.2 apresenta os valores de mobilidade de buracos obtidas para cada dispositivo por meio do cálculo do coeficiente angular da Figura 4.22 . Dos resultados se observa um aumento no transporte de buracos dos filmes de F8T2 tratados com 1% do aditivo DIO, aumentando em duas ordens de grandeza em comparação ao dispositivo fabricado com F8T2 sem aditivo. Da tabela também se observa um aumento nas mobilidades nos dispositivos de F8T2 com o tratamento térmico e as blendas com PMMA. Os resultados das medidas de mobilidade nos dispositivos fabricados com F8T2 tratado com o aditivo DIO concordam com os obtidos nas medidas de mobilidade no trabalho de Lourenço [21].

Tabela 4.2 Valores de mobilidade para dispositivos ITO/F8T2/Al obtidos a partir da técnica CELIV.

Amostra	Espessura (nm)	Mobilidade ($\boldsymbol{cm^2/V \cdot s}$)
F8T2	26±5	$2,4\pm0.1X10^{-8}$
F8T2-PMMA 80:20	30±5	$20,5\pm0.1X10^{-7}$
F8T2-DIO 1%	29±5	$21,2\pm0.1X10^{-6}$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

F8T2 200ºC	30±5	12.7±0.1X10^{-7}

4.1.6 Medidas J-V

Dispositivos ITO/PEDOT:PPS/F8T2/C60/Al foram fabricados para medir as características J-V. Em atmosfera ambiente, o filme de PEDOT foi depositado por *spin-coating* sobre os substratos com ITO e sucessivamente, tratado termicamente a 110 ºC por 10 min, obtendo-se uma espessura ao redor de 40nm. Posteriormente, os substratos são levados para dentro da *glove-box*. A solução F8T2 (5 mg/mL) foi preparada usando clorobenzeno como solvente. Os filmes de F8T2 são em seguida depositados sobre os substratos com PEDOT por *spin-coating* a 900 rpm por 60 s obtendo-se uma espessura ao redor de 30 nm. Finalmente, as camadas de C_{60} (30 nm) e Al (100 nm) são depositadas termicamente. As espessuras foram medidas em um perfilômetro Veeco Dektak 150 e a caracterização J-V foi feita com uma fonte Keithley modelo 2400. A medida J-V dos dispositivos sob luz foi feita utilizando uma lâmpada de xenônio calibrada a 100 mW/cm^2. Ainda, a luz da lâmpada passa por um filtro antes de chegar na amostra.

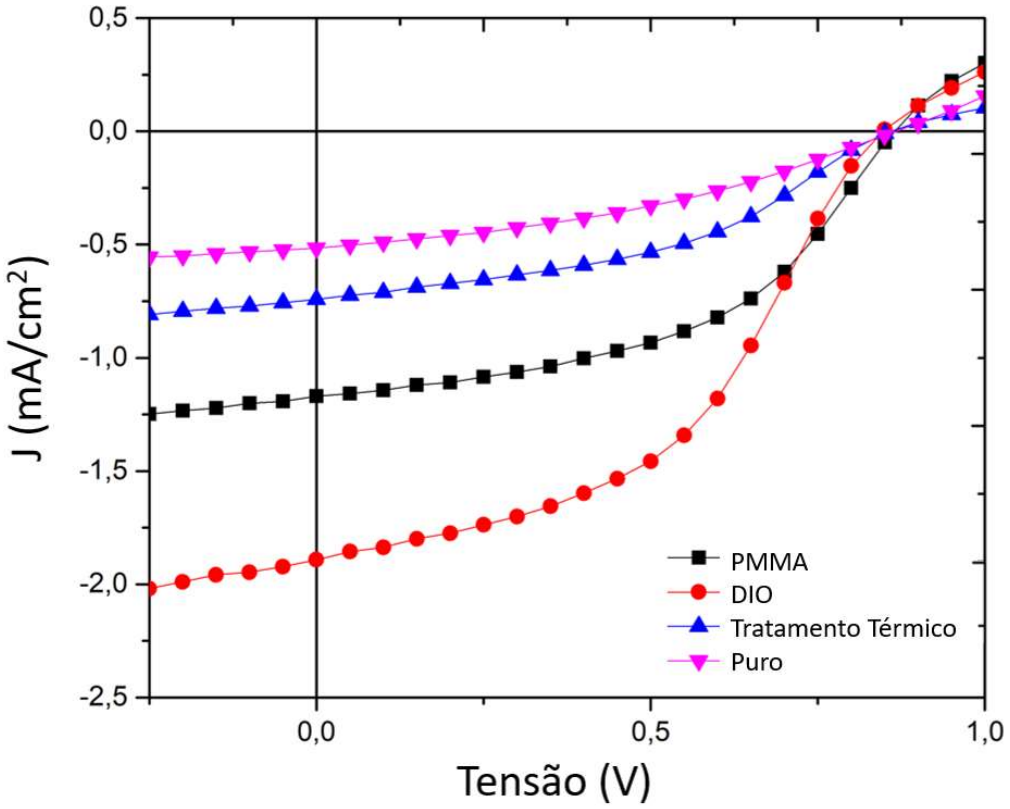

Figura 4.23 Curvas J-V para o dispositivo: ITO/PEDOT:PPS/F8T2/C60/Al.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Na Figura 4.23 são apresentadas as medidas J-V sob iluminação para os diferentes dispositivos. A partir dessas medidas é possível obter os parâmetros J_{sc}, V_{oc}, e FF e para calcular as eficiências dos dispositivos. Para os dispositivos fabricados usando como camada ativa o F8T2 sem tratamentos foram medidas eficiências ao redor do 0.2%. O resultado dessa eficiência é pequeno comparado com a eficiência de 1.15% obtida no trabalho de M.Breban com $J_{sc} = 2.7\ mA/cm^2$ e um $V_{oc} = 1$ [125] e o valor de eficiência de 2.2 % reportado por Lourenco. Note que o dispositivo fabricado com 1% de DIO apresentou o maior valor de J_{sc}, assim como a eficiência. Comparando os diferentes métodos, observa-se um aumento na eficiência de 0.5% em comparação ao valor do dispositivo fabricado com F8T2 puro. Os resultados das eficiências dos dispositivos com tratamento térmico e as blendas com PMMA também apresentam um aumento, porém, com pequenas diferenças.

Tabela 4.3 Resultados das medidas J-V para os diferentes métodos

Dispositivo	J_{sc} (mA/cm2)	V_{oc} (V)	$\boldsymbol{\eta}$ (%)
Puro	0,5	0,8	0,2
PMMA 80-20	1,2	0,8	0,5
DIO 1%	1,9	0,8	0,7
T. Térmico (200ºC)	0,7	0,8	0,3

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

4.2 rrP3HT

4.2.1 Aditivos DIO, ODT e Octano

- **Absorção**

O rrP3HT tem sido amplamente estudado devido a seu baixo custo de síntese e produção, o que lhe permite ser um forte candidato na industrialização dos dispositivos eletrônicos orgânicos. No entanto, esse material possui algumas

desvantagens intrínsecas, como o alto valor de energia do HOMO, afastado do HOMO do C_{60}, e uma banda estreita $< 600\,nm$, relacionado à um baixo aproveitamento do espectro solar. Isso leva a uma baixa eficiência de conversão de $\approx 4\%$ [126].

No rrP3HT diferentes técnicas como tratamentos térmicos, controle de solventes e tratamentos com aditivos com um alto ponto de ebulição, entre outros, têm sido aplicados na controle e otimização da morfologia de filmes finos [127]. Nesses filmes a formação de domínios ordenados tem incrementado a eficiência na dissociação do par elétron-buraco. Diferentes modelos têm sido estudados procurando entender os efeitos desses tratamentos nos espectros de absorção e fotoluminescência [126], [128]. Desses trabalhos, a teoria de Spano tem se demonstrado que a mudança relativa entre as intensidades dos picos de absorção A_{00} e A_{01} oferece informação sobre as intensidades do acoplamento intermolecular [42].

Nesta seção, usando a teoria de Spano, são estudados os efeitos dos aditivos: DIO, ODT e Octano na organização das cadeias poliméricas depositadas em filmes finos de rrP3HT depositados pela técnica de *spin-coating* em substratos de vidro.

Para começar na Figura 4.24 são apresentados os espectros de absorção dos filmes de rrP3HT sem tratamentos com aditivos para evidenciar a reprodutibilidade.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

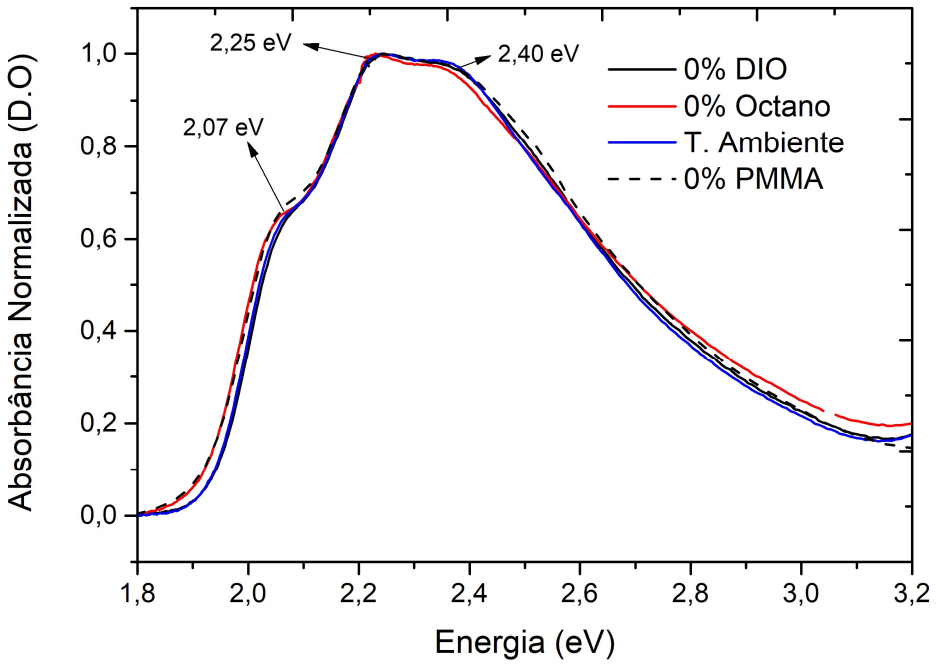

Figura 4.24 Espectros de absorção para os filmes de rrP3HT sem tratamentos.

Na Figura 4.25, na Figura 4.26 e na Figura 4.27 são apresentados os espectros de absorção UV-Vis para os filmes finos de rrP3HT com diferentes concentrações para os aditivos DIO, ODT e Octano. Para os diferentes espectros, se observa o pico em 2,40 eV, correspondente à transição $\pi - \pi^*$, e os picos vibracionais em 2,25 eV e 2,07 eV [129]. Note que o aumento das porcentagens de aditivo presentes nos filmes de rrP3HT não muda significativamente os espectros de absorção em comparação ao espectro de absorção do filme de rrP3HT. Porém, nos espectros de absorção é possível observar um aumento na intensidade do pico A_{00} em 2,07 eV, assim como um pequeno deslocamento para o vermelho (menores valores de energia), ambos relacionados à formação de domínios cristalinos e um aumento das interações entre cadeias [130].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

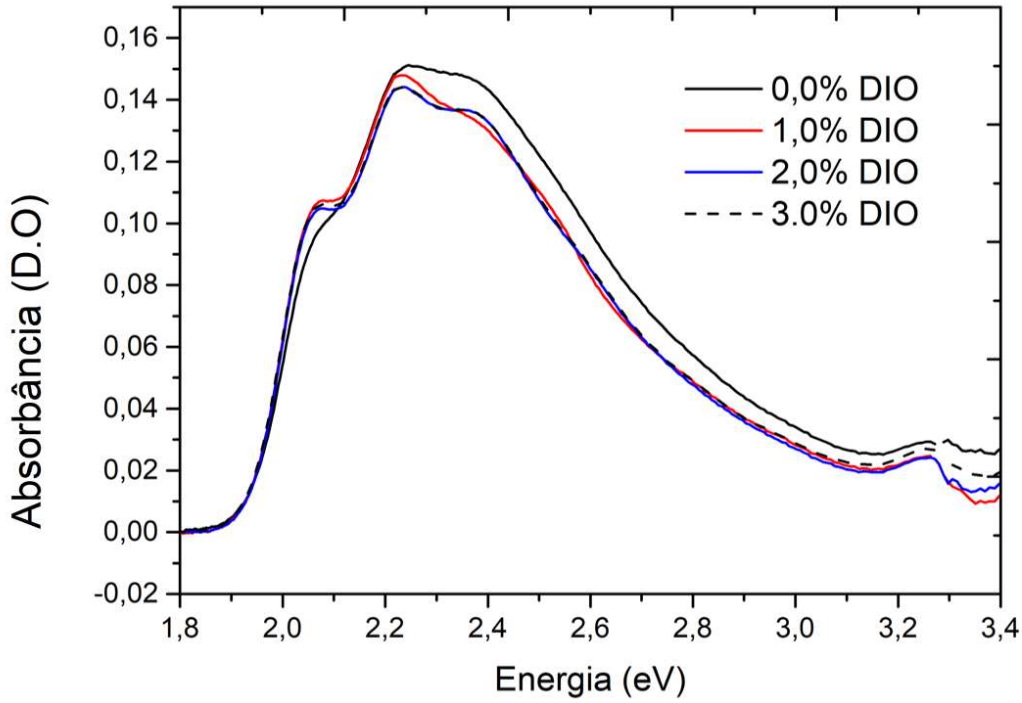

Figura 4.25 Espectros de absorção para os filmes de rrP3HT em função da concentração de DIO

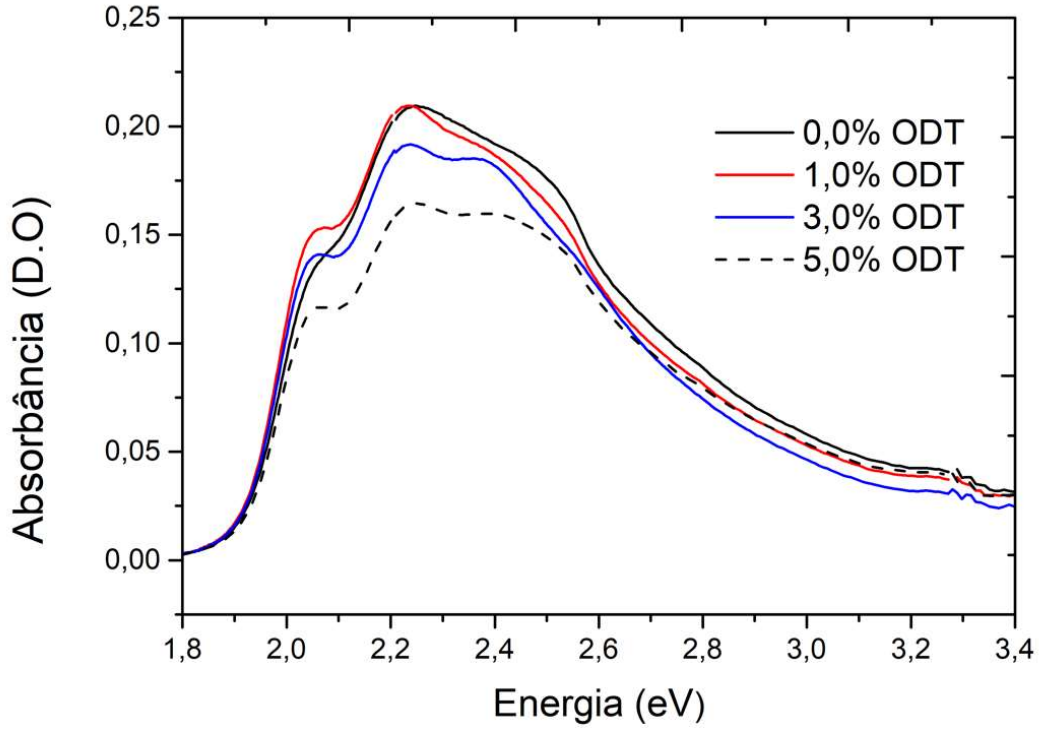

Figura 4.26 Espectros de absorção para os filmes de rrP3HT em função da concentração de ODT

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

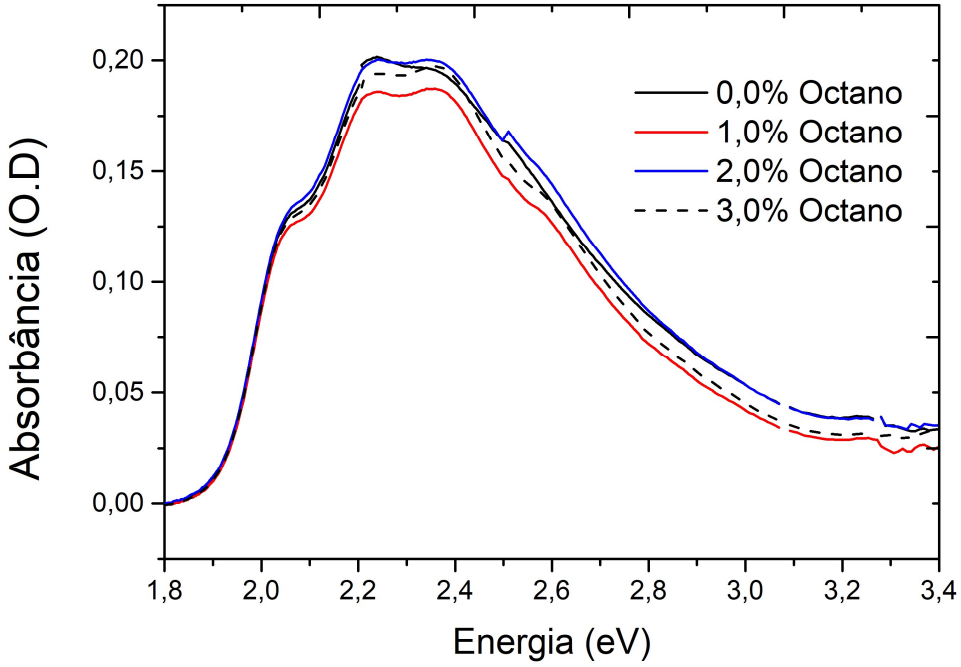

Figura 4.27 Espectros de absorção para os filmes de rrP3HT em função da concentração de octano

Usando a teoria de Spano [120] , é possível estudar os espectros de absorção com o intuito de determinar o acoplamento excitônico W(eV). Por meio de W, é possível determinar quais tipos de agregados dominam o filme. Agregados tipo H (interações entre cadeias) são relacionados com um W positivo e nesse caso se apresenta um deslocamento do espectro de absorção para o azul (maiores energias). Os agregados tipo J (interações na cadeia), relacionados com um deslocamento para o vermelho (menores energias) e para esse caso, W toma um valor negativo. O valor de W diminui à medida que as cadeias poliméricas apresentam um maior ordenamento entre cadeias, aumentando, desse modo, o ordenamento polimérico. Por meio dos espectros de absorção, pode ser calculado o valor de W. Para isso, substitui-se na equação 4.2 os valores das intensidades dos picos A_{00}(≈2.06 eV) e A_{01}(≈2.25 eV) sendo A_{00} e A_{01} as intensidades dos picos de absorção. Nessa equação, E_p representa a energia molecular vibracional intermolecular da cadeia polimérica, que para o caso do rrP3HTé igual a 0,18 eV [40].

$$W = \frac{E_p(1 - \sqrt{A_{00}/A_{01}})}{0,24 + 0,073\sqrt{A_{00}/A_{01}}} \quad (4.2)$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Para determinar as intensidades dos picos de absorção A_{00} e A_{01} para os filmes de rrP3HT para cada um dos solventes, foram ajustadas duas Gaussianas no espectro de absorção, conforme é apresentado na Figura 4.28. Assim, em analogia ao estudo do F8T2, para obter informação sobre os efeitos dos aditivos nos filmes de rrP3HT, foram escolhidos, para cada tipo de solvente, o espectro onde o pico A_{00} apresenta sua maior variação. Então, foram escolhidos os espectros dos filmes rrP3HTcom uma concentração de 1% de DIO e ODT e o filme de rrP3HT com uma concentração de 2% de octano.

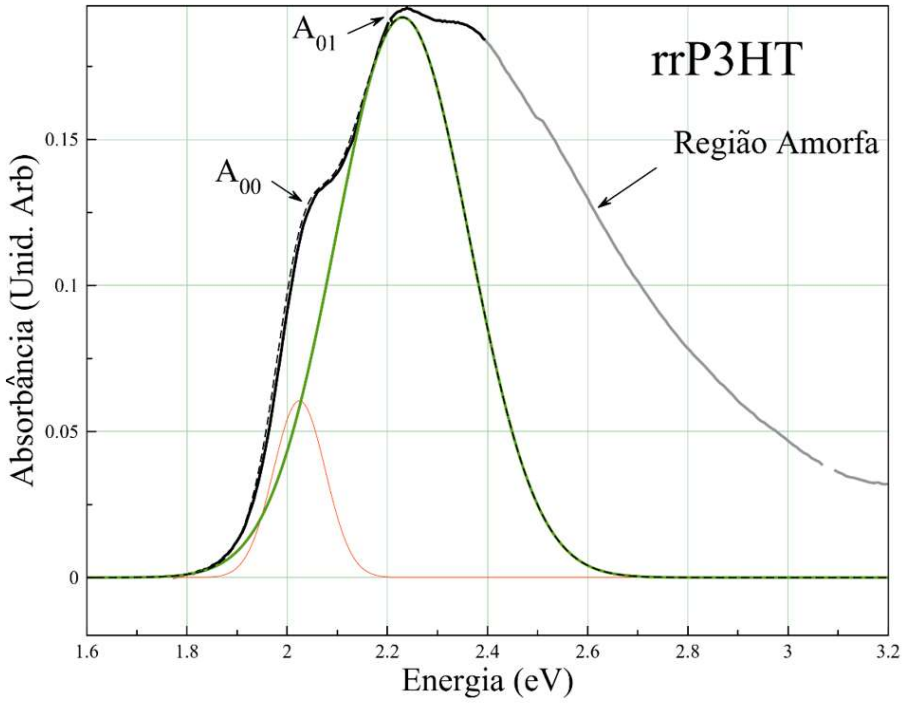

Figura 4.28 Ilustração do ajuste do espectro de absorção UV-Vis do filme fino rrP3HT usando como solvente o clorobenzeno

Na Tabela 4.4 são relacionados os valores da razão das intensidades A_{00}/A_{01} obtidas dos espectros de absorção, assim com os valores obtidos do acoplamento excitônico W para os filmes finos de rrP3HT para os diferentes aditivos. Dos resultados se observa um valor positivo para W, descrevendo a formação de agregados tipo H. Vários trabalhos têm descrito que com o aumento do comprimento de conjugação da cadeia polimérica, a interação eletrônica entre duas cadeias poliméricas vizinhas diminui [120]. Desse modo o curto comprimento de conjugação do P3HT leva a interações fortes entre cadeias, o que explica a formação dos agregados H [131].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Da tabela, note que o menor valor para W foi encontrado para o filme com 1% de ODT, seguido de 1% de DIO. Lembrando que em filmes bem ordenados, o acoplamento intermolecular é dado por o acoplamento excitônico J, valor que se relaciona com o acoplamento excitônico da forma $J = 4W$. Dos resultados computacionais tem se demonstrado que com o aumento do comprimento de conjugação o valor de J diminui [132], o que demonstra a influência positiva dos aditivos no controle do comprimento de conjugação. Em comparação aos resultados anteriores, os filmes de rrP3HT sem aditivo e o filme de rrP3HT-2% Octano apresentaram os maiores valores do acoplamento excitônico. Essa informação é útil para entender os efeitos dos aditivos solventes com alta temperatura de ebulição na organização dos filmes finos do rrP3HT. Nos filmes finos de P3HT tratado como o aditivo octano, e nos filmes sem tratamento com aditivo, os valores de W são maiores em comparação aos filmes tratados com os aditivos solventes DIO e ODT. Desse modo, esses resultados indicam que os aditivos solventes de alta temperatura de ebulição reduzem a taxa de secagem do filme de modo que as cadeias poliméricas têm mais tempo para a reorganização [133].

Em comparação aos filmes de F8T2, nos filmes finos de P3HT, a formação de agregados não apresenta maiores variações depois do tratamento com os aditivos DIO e ODT, resultado que está relacionado com os obtidos no trabalho de Köhler [114] onde as razões das intensidades dos picos de absorção A_{00}/A_{01} em filmes finos de P3HT sem aditivo passaram de 0.65 a 0.73 para os filmes com 3% de DIO da solução de P3HT. No mesmo trabalho, foi demonstrado que, ainda que não seja observado uma variação significativa nos agregados do filme, o tratamento com DIO impacta fortemente no mecanismo de formação na morfologia do filme. Esse resultado se reflete nos domínios ordenados do filme, alterando o acoplamento excitônico entre os cristalitos do P3HT.

Tabela 4.4 Valores de A_{00}/A_{01} e de W para os filmes finos de rrP3HT na presença de aditivos

Filme	$\boldsymbol{A_{00}/A_{01}}$	$\boldsymbol{W(meV)}$
rrP3HT-1% ODT	0,729	87

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

rrP3HT-1% DIO	0,715	92,1
rrP3HT-2% Octano	0,671	108,6
rrP3HT	0,616	130,3

- **Fotoluminescência**

Na Figura 4.29 e na Figura 4.30, se apresentam os espectros de fotoluminescência para os filmes de rrP3HT para os diferentes aditivos. Para cada filme, foram registrados os espectros de FL num intervalo de 1,5 eV e 2,1 eV, os quais foram medidos com uma energia de excitação de 2,34 eV. Os espectros apresentaram dois picos de emissão, em $I_E^{00} = 1{,}87$ eV e $I_E^{01} = 1{,}72$ eV , sendo o primeiro pico correspondente à transição eletrônica e o segundo, associado à vibração do anel do tiofeno [134]. Assim como nos espectros de absorção, nos espectros de fotoluminescência não se observa uma variação nos picos de emissão com a adição do aditivo DIO. Nossos resultados diferem dos obtidos por Köhler. Nestas medidas de fotoluminescência, os filmes tratados com 3% de DIO apresentam um pico adicional em 2.1 eV (585nm). Esse resultado é relacionado com a emissão de não agregados como efeito do aumento da separação de fases entre cadeias poliméricas agregadas e não agregadas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

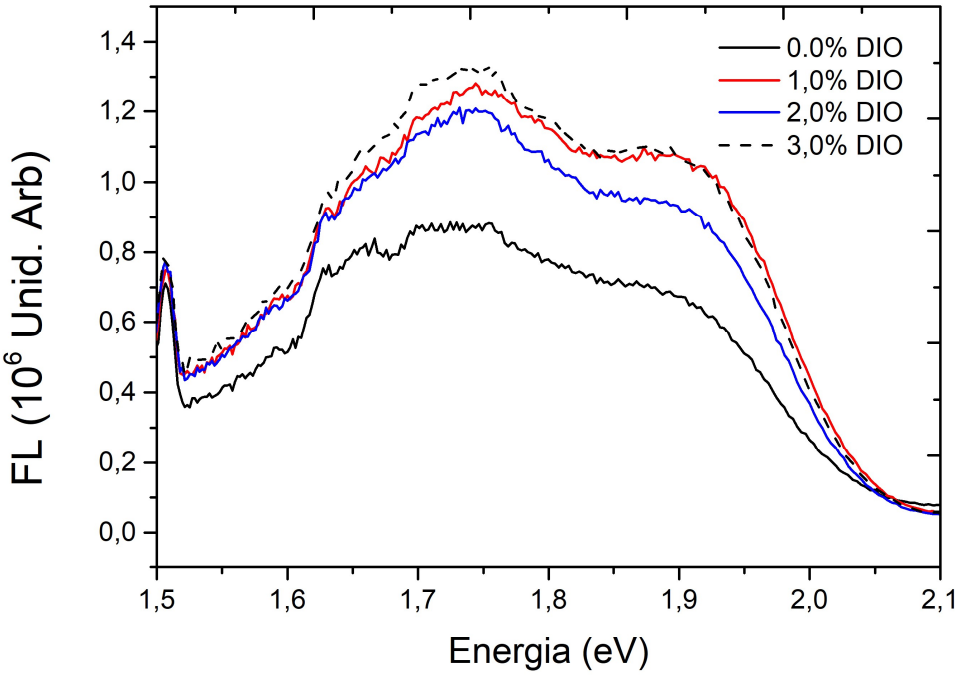

Figura 4.29 Espectros de fotoluminescência para os filmes de rrP3HT em função da concentração de DIO

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

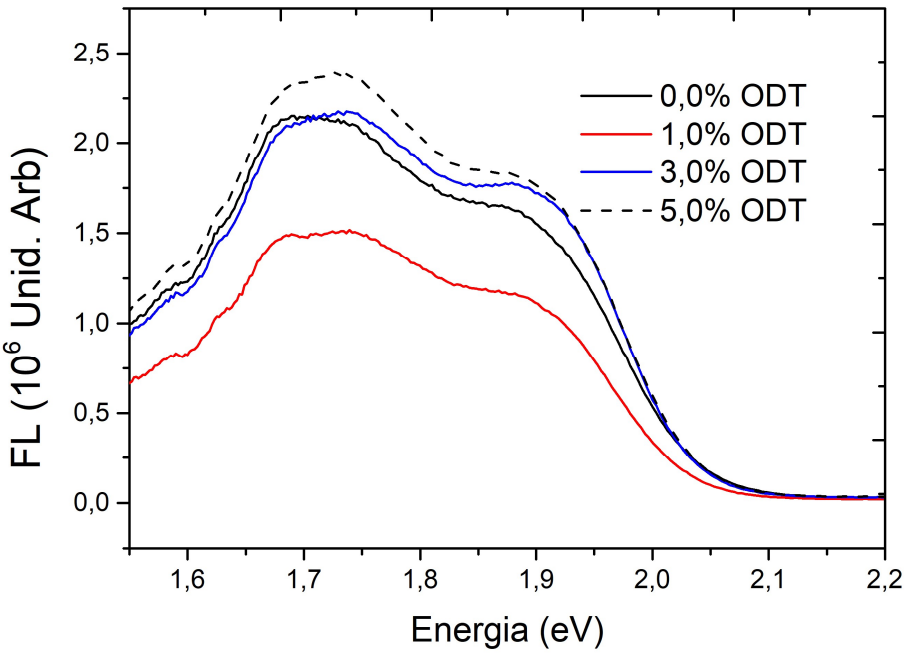

Figura 4.30 Espectros de fotoluminescência para os filmes de rrP3HT em função da concentração de ODT

Usando o modelo de Spano é possível estudar os espectros de fotoluminescência do rrP3HT em função da porcentagem do aditivo. Usando a equação 4.3 que relaciona a razão das intensidades dos picos de emissão I_{FL}^{00}/I_{FL}^{01} é possível obter uma aproximação da desordem polimérica. Nesta equação, o valor de W/E_p é obtido dos valores absorção da equação 4.3, onde E_p representa a

energia vibracional intermolecular. Nesta teoria a razão I_{FL}^{00}/I_{FL}^{01} aumenta com a formação de agregados tipo H, e com o incremento da temperatura aumenta a desordem [120], representada pela largura a meia altura da Gaussiana σ.

$$\boldsymbol{\sigma^2 \approx \frac{2e^{-2}W^2\left(1-\frac{0,39W}{E_p}\right)^2\left(\frac{I_{FL}^{00}}{I_{FL}^{01}}\right)}{\left(1-0,24\frac{W}{E_p}\right)^2}}. \quad (4.3)$$

Na Tabela 4.5, são apresentados os valores de σ e da razão de I_{FL}^{00}/I_{FL}^{01} das porcentagens escolhidas para os diferentes solventes.

Note que os valores de σ encontrados para o rrP3HT com aditivos são menores que o valor obtido para os espectros de rrP3HT sem aditivo. Esses resultados demonstram como os efeitos dos solventes nos filmes finos de rrP3HT melhoram o ordenamento das cadeias poliméricas em comparação ao filme puro. Observe que para 1% de DIO foi obtido o menor valor de σ, indicando que esse é o aditivo mais eficiente em ordenar as cadeias poliméricas.

Tabela 4.5 Valores de σ e I_{FL}^{00}/I_{FL}^{01} para os espectros de FL dos filmes de rrP3HT e rrP3HT com aditivos

Filme	$\boldsymbol{I_{Fl}^{00}/I_{FL}^{01}}$	$\boldsymbol{\sigma(meV)}$
rrP3HT 1% DIO	0,78	44,3
rrP3HT 1% ODT	0,81	46,9
rrP3HT 2% Octano	0,71	48,7
rrP3HT	0,73	53,5

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

4.2.2
Tratamento térmico

Os espectros de absorção para os filmes de rrP3HT sem tratamento e rrP3HT com tratamento térmico foram estudados por meio do modelo de Spano para determinar o valor do acoplamento excitônico W. Assim, como nos filmes finos de P3HT com DIO, nos filmes de P3HT com tratamento térmico não é observado uma variação significativa nas intensidades dos picos de absorção. Nesses espectros, com o aumento da temperatura, a razão dos picos A_{00}/A_{01} decresce, o que descreve a formação de agregados tipo H relacionados a interações entre cadeias. Assim, como no caso anterior, deve-se lembrar que o espectro de absorção compreende duas partes: uma de menor energia relacionada à formação de agregados tipo H, e outra de maior energia relacionada à desordem entre as cadeias [42].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

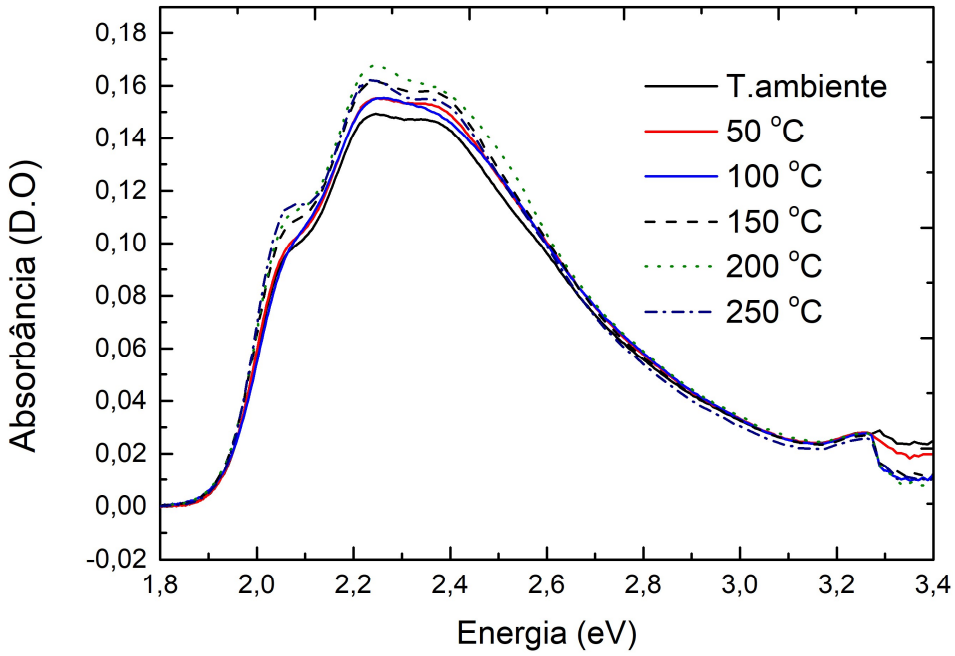

Figura 4.31 Espectros de absorção do tratamento térmico para os filmes de rrP3HT

Na Figura 4.31 são apresentados os espectros de absorção para os diferentes filmes de rrP3HT em função dos diferentes tratamentos térmicos. Como no caso anterior, os espectros foram ajustados através de duas gaussianas para determinar as intensidades dos picos A_{00} e A_{01} e o valor de W. Assim, na Tabela 4.6, são relacionados os valores W em função do valor da razão A_{00}/A_{01} para as diferentes temperaturas usadas no tratamento térmico. Observe que para valores altos de

temperatura 150 ˚C, 200 ˚C, 250 ˚C, os valores de W diminuem, o que representa um aumento no comprimento de conjugação das cadeias poliméricas. Para altas temperaturas os valores de W são comparáveis com os valores de W obtidos dos espectros de absorção dos filmes de rrP3HT com os aditivos DIO e ODT. Esse resultado ressalta os efeitos dos aditivos na organização dos filmes finos de rrP3HT. Isso é importante pois, como foi discutido, para melhorar o ordenamento dos filmes finos de rrP3HT com tratamentos térmicos, são necessárias altas temperaturas e esse procedimento complica a deposição em grande escala ou em substratos flexíveis com baixa resistência térmica.

Tabela 4.6 Valores de A_{00}/A_{01} e de W para obtidos por meio dos espectros de absorção de filmes finos de rrP3HT com tratamento térmico

Tratamento térmico	$\boldsymbol{A_{00}/A_{01}}$	$\boldsymbol{W(meV)}$
T. Ambiente	0,642	120,0
50 ˚C	0,636	122,1
150 ˚C	0,660	112,9
200 ˚C	0,661	112,4
250 ˚C	0,703	96,57

4.2.3
Blenda com PMMA

- **Absorção**

Nesta seção são apresentados os espectros de absorção e fotoluminescência das blendas de P3HT com (2, 4, 10 e 20%) de PMMA. Desse modo, usando a mesma metodologia usada no estudo dos espectros de absorção e fotoluminescência para os filmes de rrP3HT das seções anteriores, foram calculados os valores correspondentes ao acoplamento excitônico W e a semilargura da distribuição gaussiana dos sítios energeticamente ordenados σ (eV).

Na Figura 4.32 são apresentados os espectros de absorção do polímero rrP3HT e para as diferentes concentrações de PMMA presentes nas blendas. É observado uma diminuição da largura do espectro de absorção, uma vez que o PMMA é adicionado. Isso ocorre devido à diminuição da absorção, já que o PMMA

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

não absorve significativamente a luz visível. Ao contrário dos outros tratamentos estudados nesse polímero, no espectro de absorção não se observa uma variação das intensidades dos picos A_{00} e A_{01}.

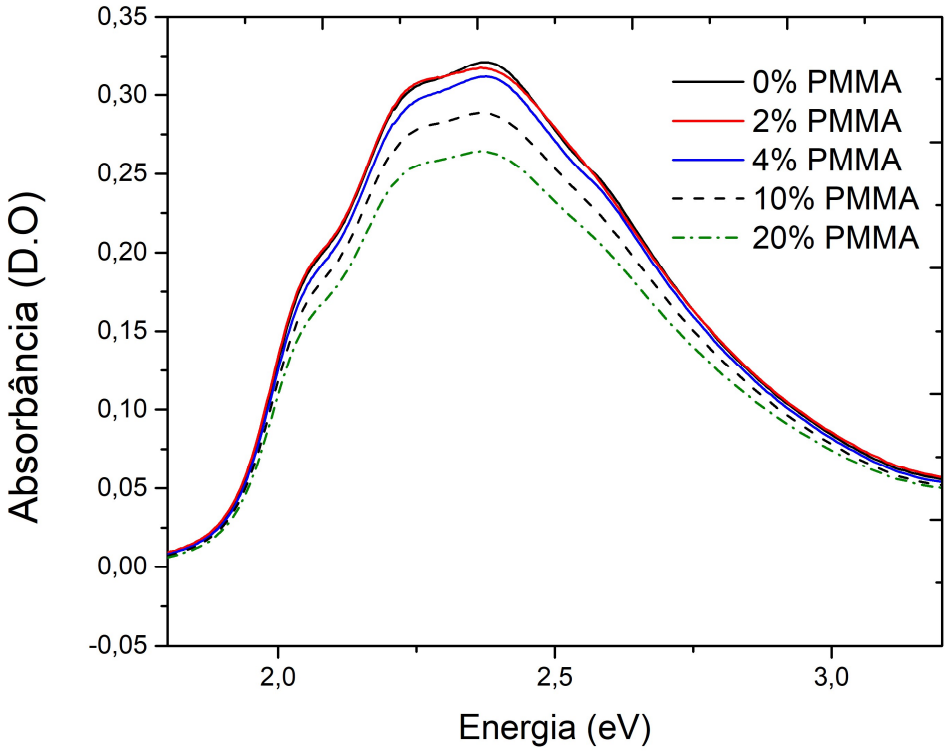

Figura 4.32 Espectros de absorção para os filmes de P3HT em função da porcentagem de PMMA

Na Tabela 4.7 são relacionados os valores da razão entre os picos A_{00}/A_{01} e os valores calculados de W para as diferentes blendas. Dos resultados se observa que não existe uma mudança nas intensidades relativas nos picos de absorção dos filmes finos de rrP3HT com a adição de até o 20% de PMMA, ao mesmo tempo que os valores para W permanecem semelhantes, principalmente quando comparados a mudanças realizadas por outros tratamentos já estudados. Desse modo, não é observado uma variação do valor de W. Isso indica que a adição do PMMA não favorece a formação de agregados.

Tabela 4.7 Valores de A00/A01 e de W para obtidos por meio dos espectros de absorção de filmes finos das blendas de rrP3HT e PMMA

Filme	$\boldsymbol{A_{00}/A_{01}}$	$\boldsymbol{W(meV)}$
rrP3HT-0% PMMA	0,612	131,8

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

rrP3HT-4% PMMA	0,603	135,8
rrP3HT-10% PMMA	0,620	128,5
rrP3HT-20% PMMA	0,611	132,5

- **Fotoluminescência**

Os espectros de fotoluminescência das blendas de rrP3HT e PMMA foram medidos e são apresentados na Figura 4.33. Os espectros foram tomados à temperatura ambiente, com um λ de excitação de 539 nm (2,3 eV), que corresponde ao pico de máxima absorção do P3HT. Do gráfico se observa que não existe uma variação significativa nas intensidades relativas dos picos de emissão. Do mesmo modo, não é observado um deslocamento para outros comprimentos de onda uma vez que o PMMA é adicionado. Usando a mesma metodologia usada nas seções anteriores, a partir dos valores das intensidades dos picos de emissão I_{FL}^{00}, I_{FL}^{01}, foram calculados os valores de $\sigma(meV)$, conforme é apresentado na Tabela 4.8. Dos resultados se observa que a razão das intensidades I_{FL}^{00}/I_{FL}^{01} não muda significativamente, confirmando a não formação de agregados nem mudanças nas fases de separação entre o rrP3HT e o PMMA que tivesse efeitos na emissão dos filmes.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

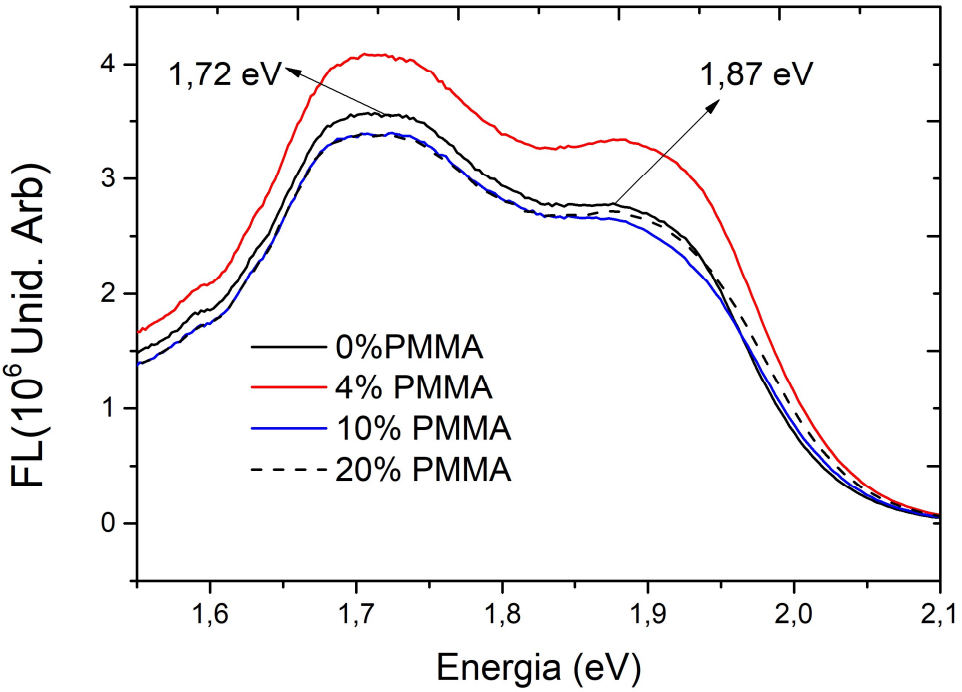

Figura 4.33 Espectros de FL para os filmes de rrP3HT em função da porcentagem de PMMA

Tabela 4.8 Valores de σ e I_E^{00}/I_E^{01} obtidos por meio dos espectros de fotoluminescência de filmes finos das blendas de rrP3HT e PMMA

% PMMA	I_E^{00}/I_E^{01}	$\sigma(meV)$
0	0,78	98,6
4	0,82	104,1
10	0,78	96,1
20	0,80	100,5

4.3
F8BT

4.3.1
Aditivos DIO, ODT e Octano

O copolímero F8BT possui unidades alternadas de F8 e BT. Esse material tem sido usado em blendas com outros copolímeros na fabricação de OLEDs e OPV como transportador de elétrons [135]. Em dispositivos fotovoltaicos, na construção

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

da camada ativa de P3HT e PCBM, o F8BT tem sido usado como transportador de elétrons [136]. Nesses sistemas o uso de aditivos tem resultado um método eficiente para estudar a separação de fases e as mudanças devido à solubilidade relativa [137]. Contudo, os processos que explicam os efeitos dos aditivos nos filmes de F8BT ainda não são claros. Assim, procurando dar uma resposta nesse sentido, nesta seção os efeitos dos tratamentos com os aditivos DIO, ODT e Octano nos espectros de absorção e fotoluminescência são estudados.

- **Absorção**

Na literatura são reportadas duas bandas de absorção para o filme de F8BT em 2,67 e 3,75 eV, usando o tolueno como solvente [102]. O pico de mais alta energia não foi analisado, pois apenas o pico em 2,67 eV está relacionado com o átomo de enxofre, conforme é apresentado na Figura 4.34. Nesta figura são apresentados os espectros de absorção para os filmes finos de F8T2 sem aditivos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

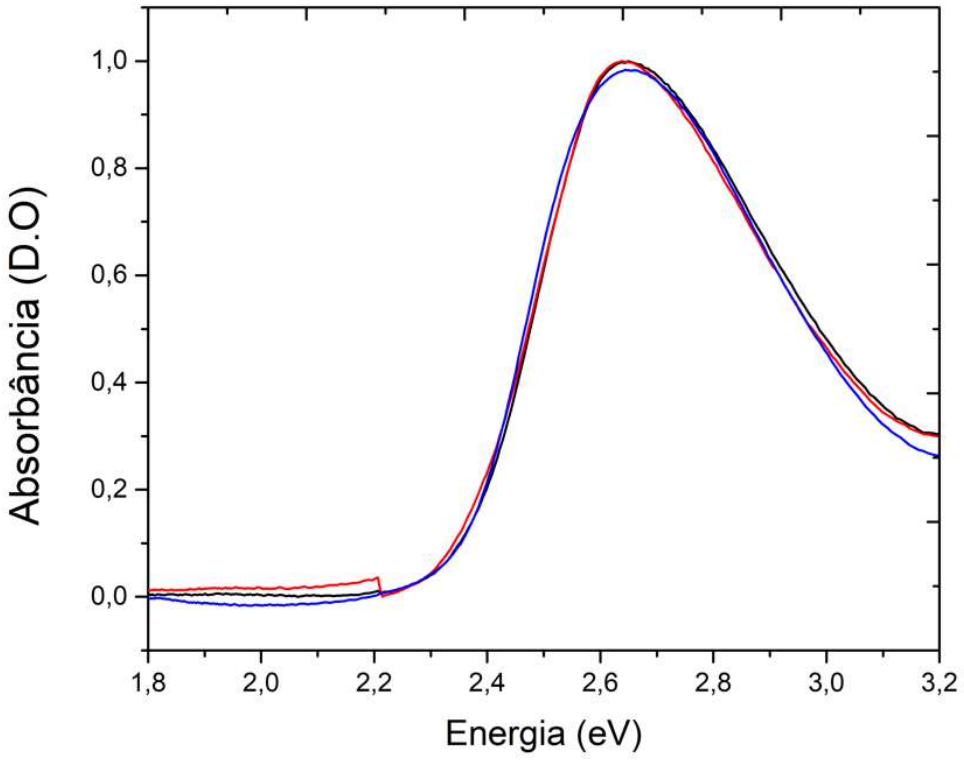

Figura 4.34 Espectros de absorção para os filmes de F8BT sem tratamentos.

Os espectros de absorção para o F8BT em função das concentrações dos aditivos DIO, ODT e octano são apresentados nas Figura 4.35, Figura 4.36 e Figura 4.37, respectivamente. Diferentemente dos polímeros estudados anteriormente, o

uso de aditivos não gera mudanças no espectro de absorção. Deste modo, de acordo com a teoria de agregados J-H, é possível que o uso de aditivos de alta temperatura de ebulição como o DIO e o ODT não favoreça as interações entre cadeias e na cadeia do copolímero e, assim, não seja observado um deslocamento do espectro de absorção em energia.

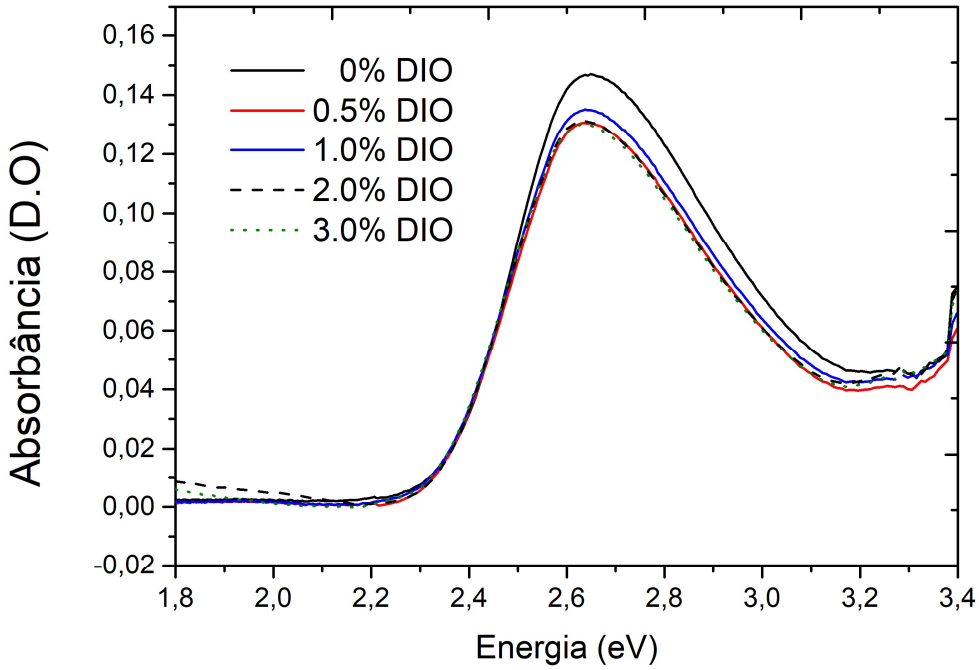

Figura 4.35 Espectros de absorção para os filmes F8BT em função da porcentagem de DIO.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

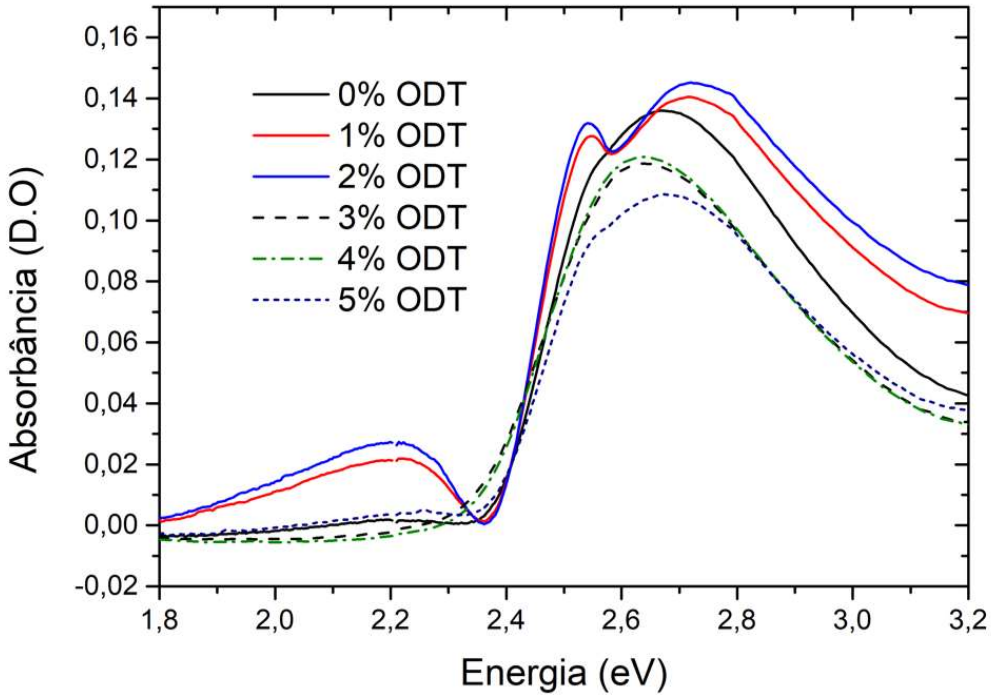

Figura 4.36 Espectros de absorção para os filmes F8BT em função da porcentagem de ODT.

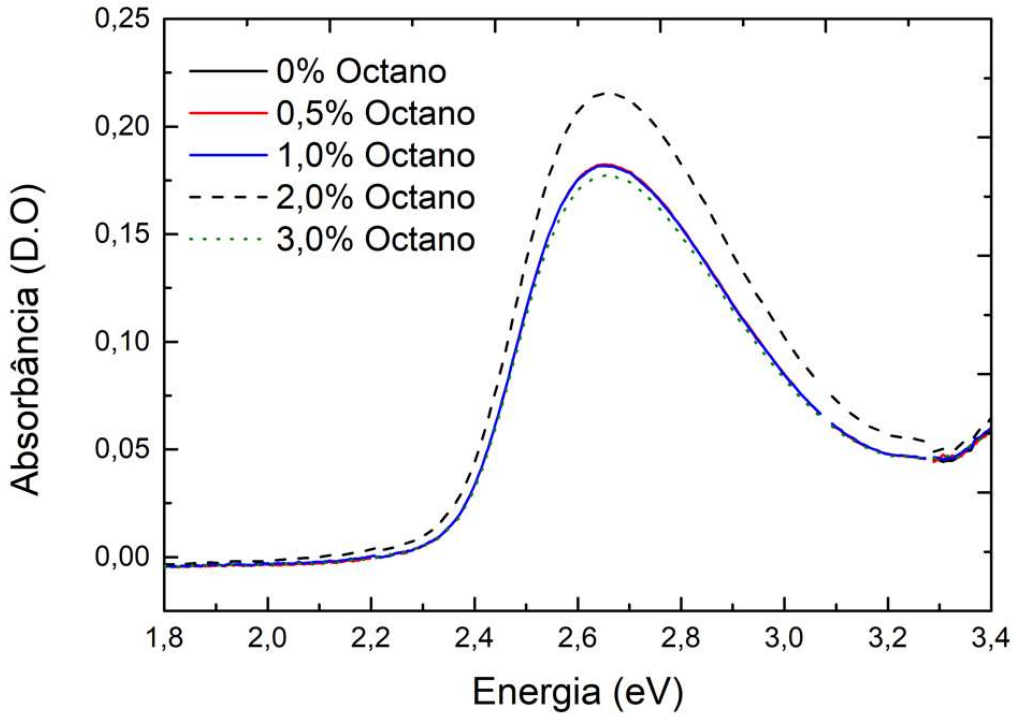

Figura 4.37 Espectros de absorção para os filmes F8BT em função da porcentagem de Octano.

- **Fotoluminescência**

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Na Figura 4.38 e na Figura 4.39 são apresentados os espectros de emissão dos filmes F8BT com e sem os aditivos DIO e ODT. Como exibe a figura, as curvas apresentam uma banda larga de emissão em 2,3 eV. Nas figuras se observa um aumento nas intensidades de emissão uma vez que os aditivos são acrescentados. Porém, ainda que nos filmes finos de F8BT a densidade de éxcitons seja menor em comparação a outros materiais, nesses filmes o tratamento com os aditivos favorece um decaimento radiativo do éxciton [138].

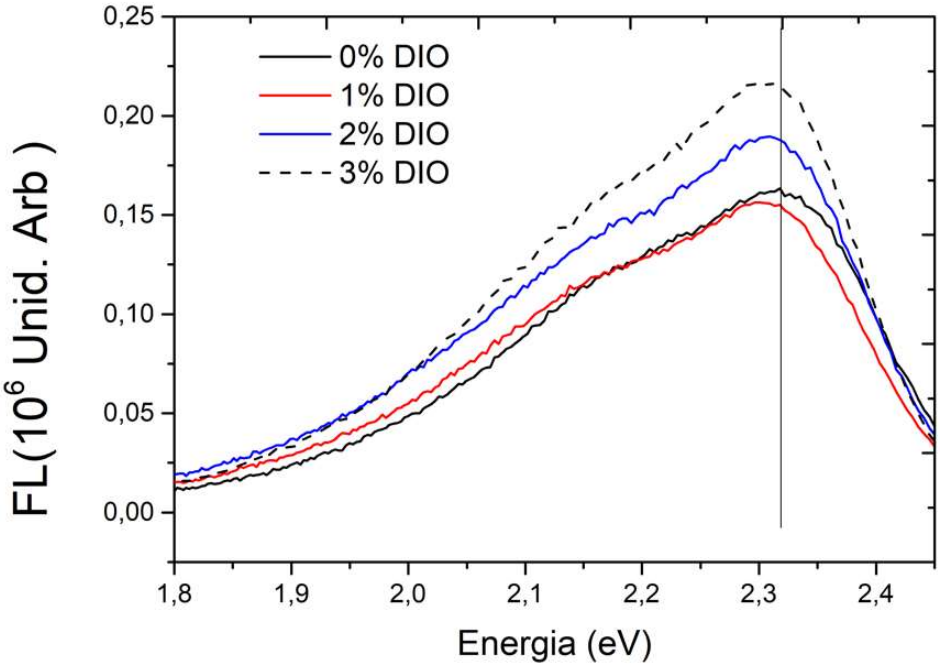

Figura 4.38 Espectros de Fotoluminescência do filme F8BT em função da porcentagem de DIO.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

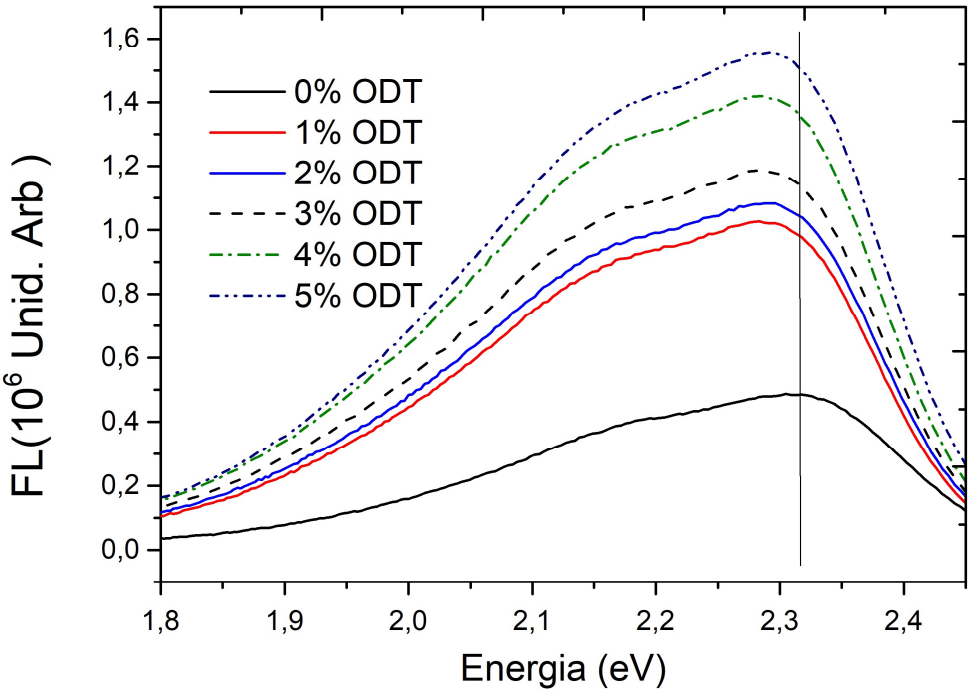

Figura 4.39 Espectros de fotoluminescência do filme F8BT em função da porcentagem de ODT.

4.3.2
Tratamento Térmico

- **Absorção**

Entre as características que apresentam alguns dos polifluorenos, encontra-se o comportamento de cristal líquido para determinadas temperaturas [139]. Essas propriedades têm sido estudadas com o intuito de melhorar as propriedades optoeletrônicas de dispositivos emissores de luz e transistores orgânicos. No trabalho de Grell [139], por meio de medidas de DSC (varredura diferencial de calorimetria), foi encontrado que o F8BT apresenta uma fase de cristal líquido para temperaturas entre 195 a 280ºC. Porém, também deve ser levado em consideração que nos estudos de transições de fase do cristal líquido existe uma dependência com o peso molecular, pois um material com um peso molecular maior precisará de uma maior temperatura e de um maior tempo para obter a fase de cristal líquido[140].

Na Figura 4.40 são apresentados os espectros de absorção para os filmes a diferentes temperaturas. Note que para temperaturas maiores que a 100ºC existe um

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

pequeno deslocamento para energias menores. Este resultado está relacionado possivelmente com um aumento na cristalinidade do filme.

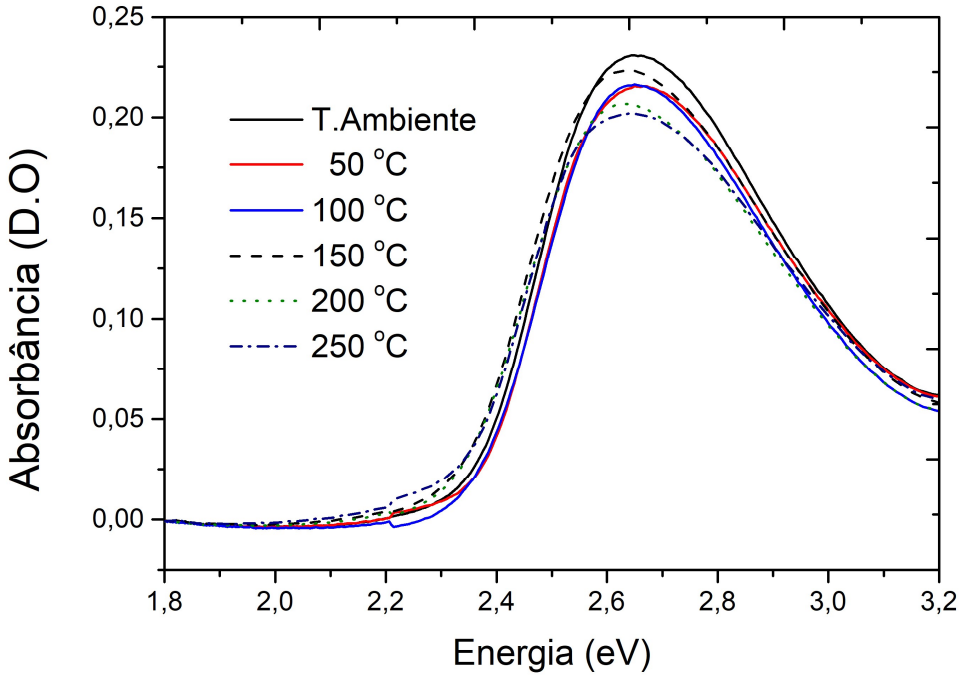

Figura 4.40 Espectro de absorção para os filmes finos de F8BT em função da temperatura.

- **Fotoluminescência**

Na Figura 4.41 são apresentados os espectros de fotoluminescência dos filmes finos de F8BT com e sem tratamento térmico. Depois do tratamento térmico não é observado um deslocamento do espectro de emissão para energias menores. Desse modo, esses resultados indicam que os estados excitados pelo comprimento de onda de excitação na análise de fotoluminescência dos filmes de F8BT tratados termicamente seriam estados não emissivos [141].

Nos espectros é observada uma variação das intensidades nas diferentes temperaturas. Sendo esses resultados diferentes daqueles encontrados no trabalho de W. X. Shi, onde, para valores de temperatura maiores de 100ºC, foi encontrado um aumento da intensidade até chegar a temperaturas maiores de 250ºC, quando as propriedades de transporte são afetadas pela degradação do filme [142]. Para nossos resultados se observa o maior aumento de intensidade para o valor de 200ºC.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

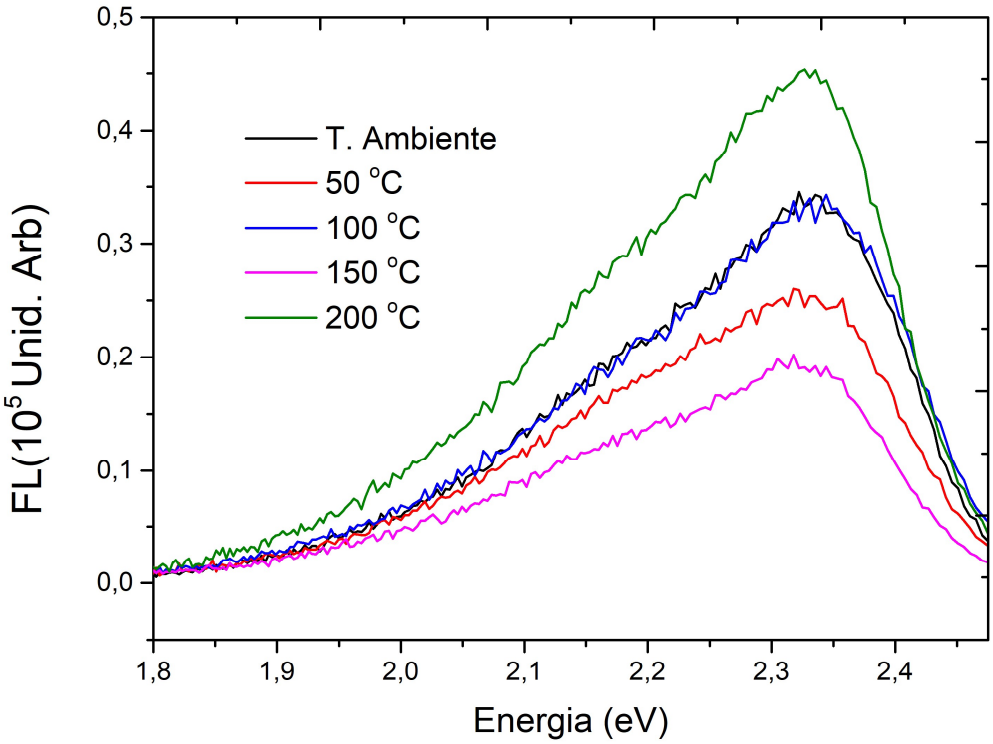

Figura 4.41 Espectros de fotoluminescência dos filmes finos de F8BT em função da temperatura.

4.3.3
Blenda com PMMA

Na Figura 4.42 e na Figura 4.43 são apresentados os espectros de absorção e fotoluminescência para os filmes de F8BT com PMMA. Dos resultados, não é observado para nenhuma porcentagem de PMMA uma mudança na forma dos espectros de absorção, indicando que o PMMA atua apenas como um volume inerte em relação a essas medidas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

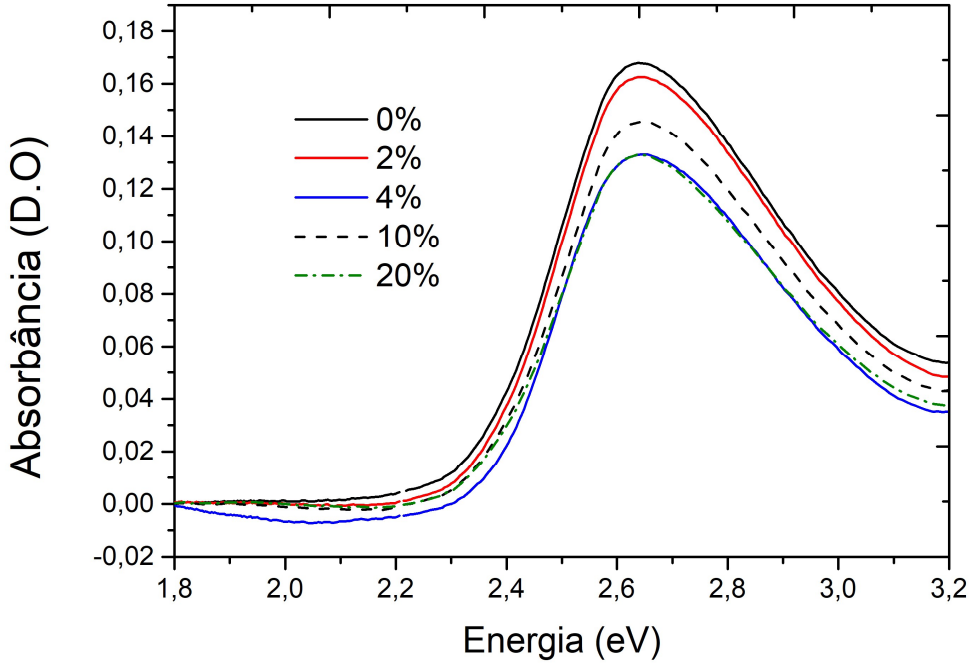

Figura 4.42 Espectro de absorção para os filmes finos de F8BT em função da porcentagem de PMMA.

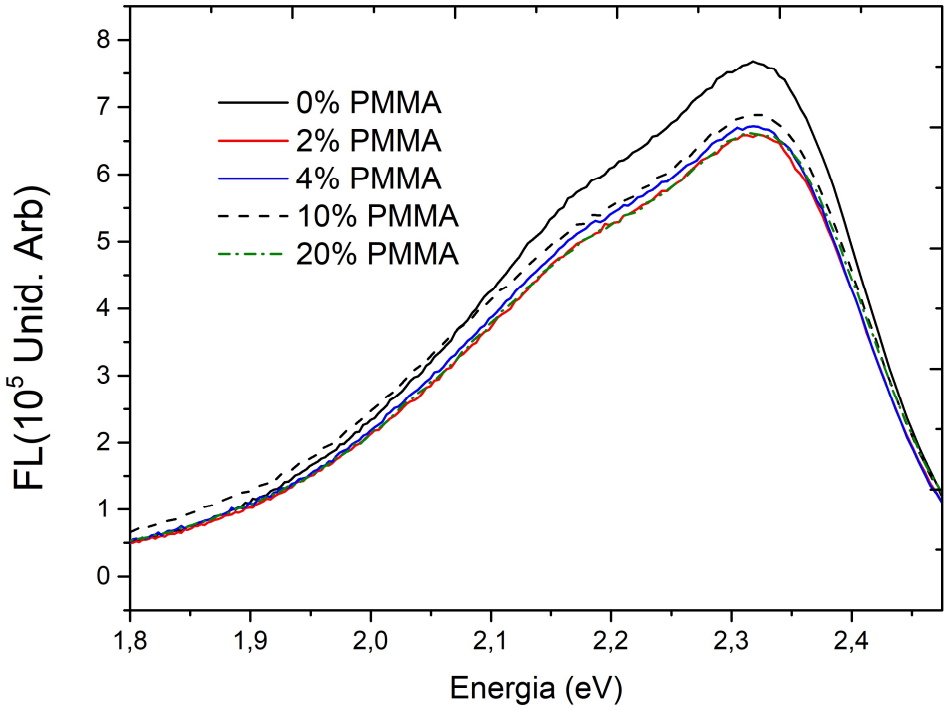

Figura 4.43 Espectros de fotoluminescência dos filmes finos de F8BT em função da porcentagem de PMMA.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

4.4
PFO

4.4.1
Aditivos DIO, ODT e Octano

Os polifluorenos são polímeros conjugados amplamente estudados na fabricação dispositivos eletrônicos orgânicos como OLEDs e OPVs, entre outros. Como foi mencionado no capítulo de materiais, entre os polifluorenos, um dos mais estudados é o PFO. Esse material recebe atenção devido às mudanças de conformação que apresenta quando é tratado termicamente ou por meio de aditivos solventes.

- **Absorção**

Nas Figura 4.44, Figura 4.45 e Figura 4.46 são apresentados os espectros de absorção dos filmes de PFO com e sem os aditivos DIO, ODT, e octano, respectivamente. A confirmação da formação da fase β, que como descrito na seção 3.1.2 apresenta conformação mais planar, é observada nos espectros de absorção de PFO com DIO e ODT (Figura 4.44, Figura 4.45) em 2,83 eV, relacionada à transição 0-0 de S0 a S1 [143]. Conforme é apresentado na figura, a intensidade da fase β aumenta conforme a quantidade dos aditivos DIO e ODT é aumentada. Estes resultados estão relacionados no trabalho de Ya-Di Liu [95]. Do mesmo modo o pico de absorção ao redor de 3,18 eV relacionado à fase α apresenta um deslocamento para o vermelho (energias menores) e o pico de 3,07 eV é maior no caso do aditivo ODT. Esse resultado sugere formação de agregados (domínios quase cristalinos) nos filmes finos, o que faz com que as distâncias entre as cadeias poliméricas se tornem menores [95]. Desse modo, as forças de van der Waals são suficientes para melhorar o ordenamento entre cadeias, representando um aumento do comprimento de conjugação [144].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

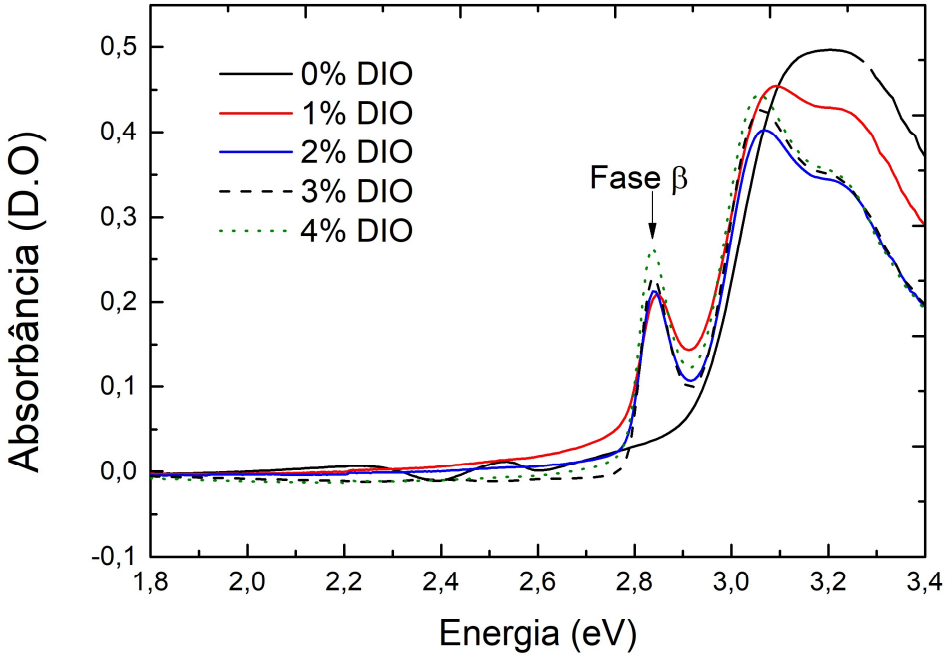

Figura 4.44 Espectro de absorção para os filmes finos de PFO em função da porcentagem de DIO.

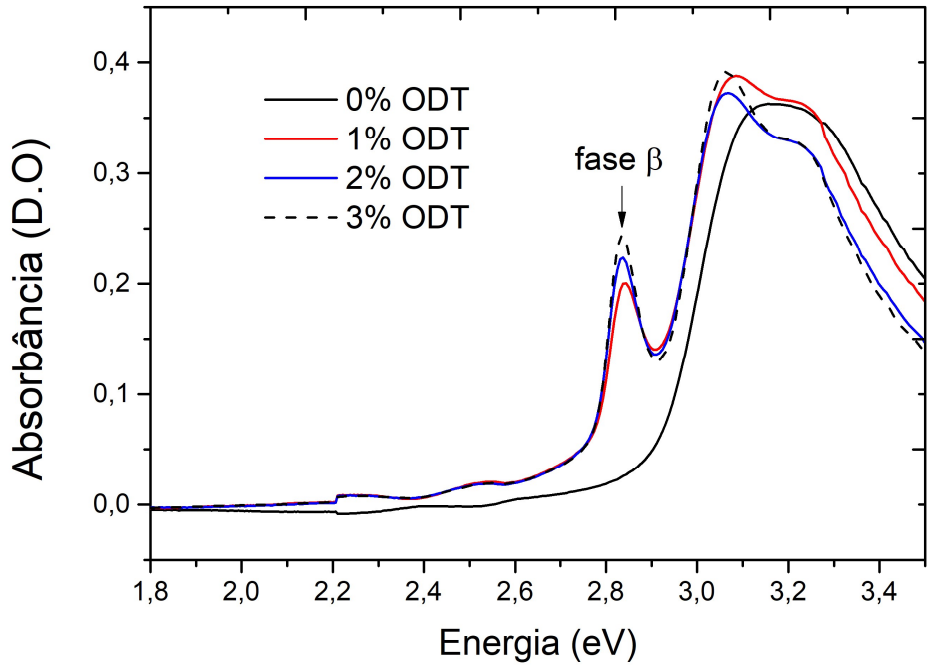

Figura 4.45 Espectro de absorção para os filmes finos de PFO em função da porcentagem de ODT.

Na Figura 4.46 são apresentados os espectros de absorção do PFO em função da concentração de octano. Diferentemente dos espectros de absorção dos filmes finos de PFO com os aditivos DIO e ODT, não se observa a formação da fase β nos

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

espectros de absorção dos filmes finos de PFO com Octano. Do mesmo modo, até 3% da solução de Octano não se observa uma mudança no espectro de absorção. Uma possível explicação está na baixa temperatura de ebulição que apresenta o aditivo Octano (125-127ºC), ainda menor que a do clorobenzeno (131ºC), comparado com as temperaturas de ebulição de DIO 167-169ºC e ODT 269- 270ºC. Assim, diferente do que ocorreria com o octano, tratar os filmes finos com aditivos com altas temperaturas de ebulição faria com que o tempo de organização das cadeias poliméricas aumente, podendo levar a uma melhor estrutura interna do filme.

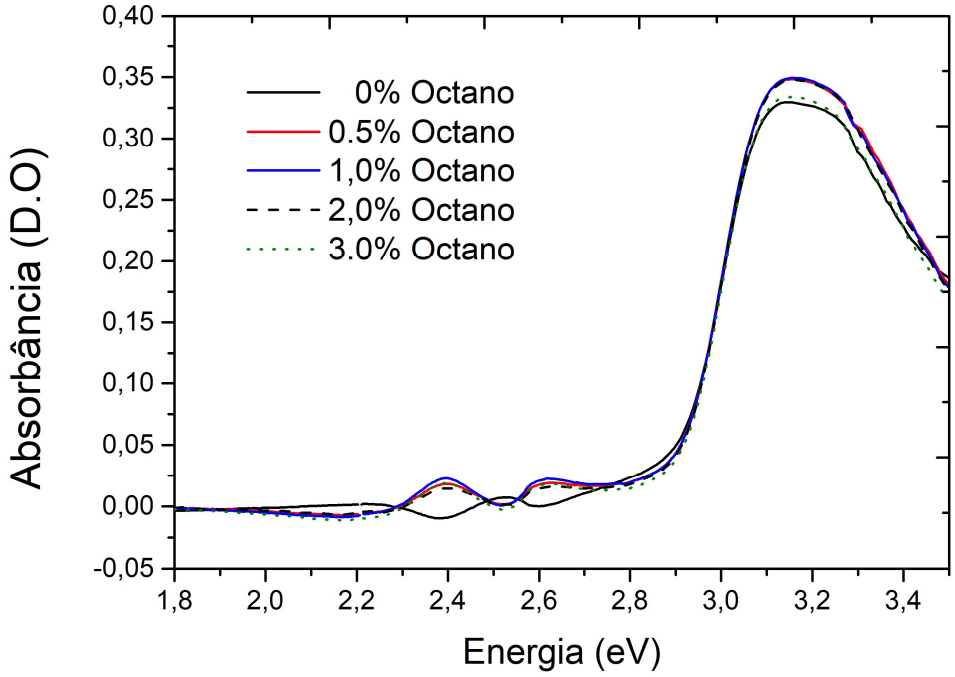

Figura 4.46 Espectro de absorção para os filmes finos de PFO em função da porcentagem de Octano.

- **Fotoluminescência**

Nas Figura 4.47, Figura 4.48 e Figura 4.49 são representados os espectros de fotoluminescência para os filmes de PFO com e sem os aditivos DIO, ODT e Octano, respectivamente. Nos espectros FL para os filmes com DIO e ODT, inclusive para uma pequena quantidade de aditivo, está presente a contribuição da fase beta. Pode ser observado que para esses solventes aumenta a intensidade do pico I_{01}^{FL}, que corresponde à energia de ressonância dos sítios nos quais a maioria dos éxcitons decaem radiativamente [143]. Observe que os espectros de emissão

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

para os filmes tratados com DIO e ODT mudam. Nesses espectros, os valores das bandas em 2,93 eV, 2,82 eV e 2,65 eV correspondem à fotoluminescência da fase α. Já as bandas de 2,48 eV e 2,32 eV correspondem às transições vibracionais da fase β. As bandas associadas com a fase beta aparecem em valores de energia menores em comparação as bandas da fase α. Isso ocorre porque as cadeias do PFO relacionadas com a fase β possuem um comprimento de conjugação maior e uma energia de gap menor.

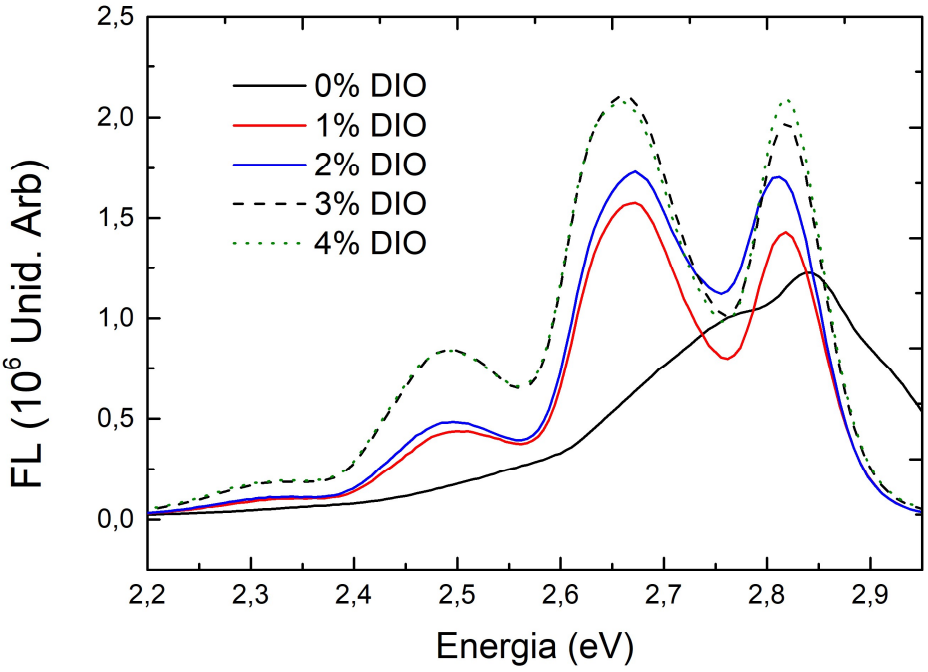

Figura 4.47 Espectros de fotoluminescência para os filmes finos de PFO em função da porcentagem de DIO.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

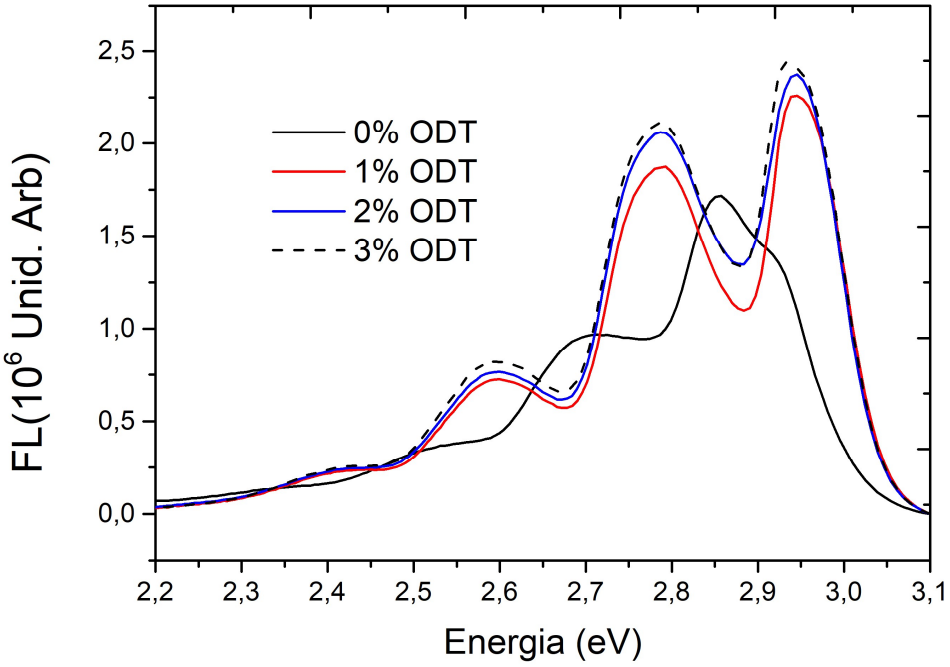

Figura 4.48 Espectros de fotoluminescência para os filmes finos de PFO em função da porcentagem de ODT.

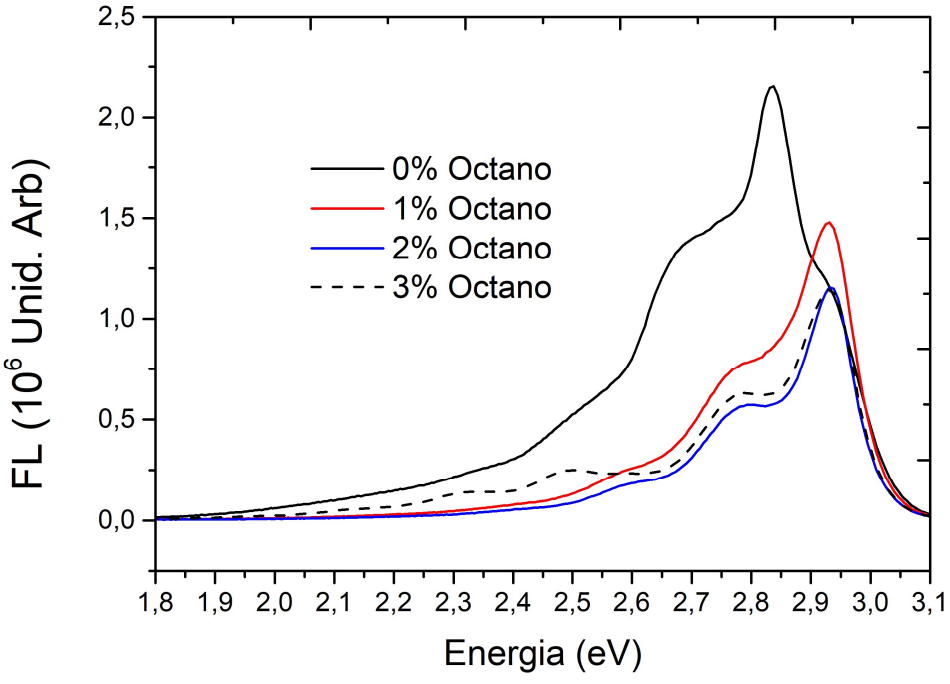

Figura 4.49 Espectros de fotoluminescência para os filmes finos de PFO em função da porcentagem de Octano.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

4.4.2
Tratamento térmico

Diferentes estudos têm demonstrado que, por meio de tratamentos térmicos nos filmes finos de PFO, a fase β (representada pelo pico de absorção em 2,84 eV) pode ser controlada [145]. Essa nova conformação foi detectada por meio de tratamentos térmicos a baixas temperaturas (-193ºC) com uma intensidade que diminui à medida que o tratamento térmico se aproxima da temperatura ambiente. Na fase β se observa um deslocamento para baixas energias do espectro de absorção, o que estaria relacionado com a formação de agregados devido às interações entre cadeias como produto do tratamento térmico [99].

Procurando estudar os efeitos na conformação dos filmes finos de PFO, foram aplicados tratamentos térmicos com valores de temperaturas entre 23 ˚C e 250 ˚C. Na Figura 4.50 é mostrado o espectro de absorção para os filmes de PFO para as diferentes temperaturas. Da figura se observa um pequeno deslocamento do espectro para o vermelho para as temperaturas 100 ˚C, 150 ˚C e 250 ˚C, possivelmente indicando uma reorganização das cadeias poliméricas, mas sem a formação da banda em 2,84 eV. Esses mesmos resultados são observados no espectro de fotoluminescência (Figura 4.51). Da figura se pode observar um deslocamento para baixas energias, assim como uma mudança nas intensidades de emissão, devido à formação de agregados.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

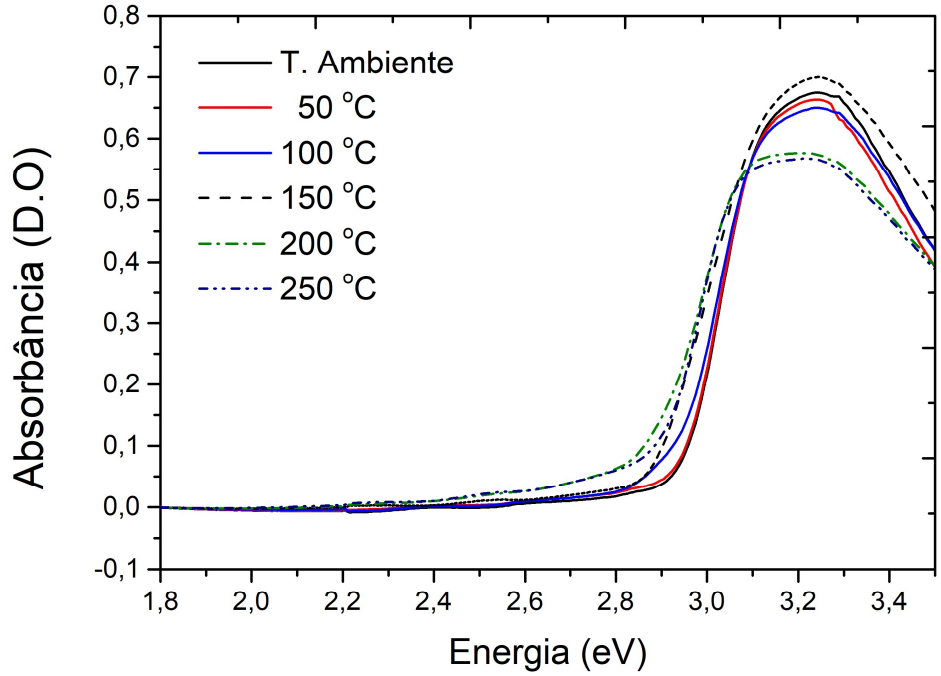

Figura 4.50 Espectro de absorção para os filmes finos de PFO em função da temperatura.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

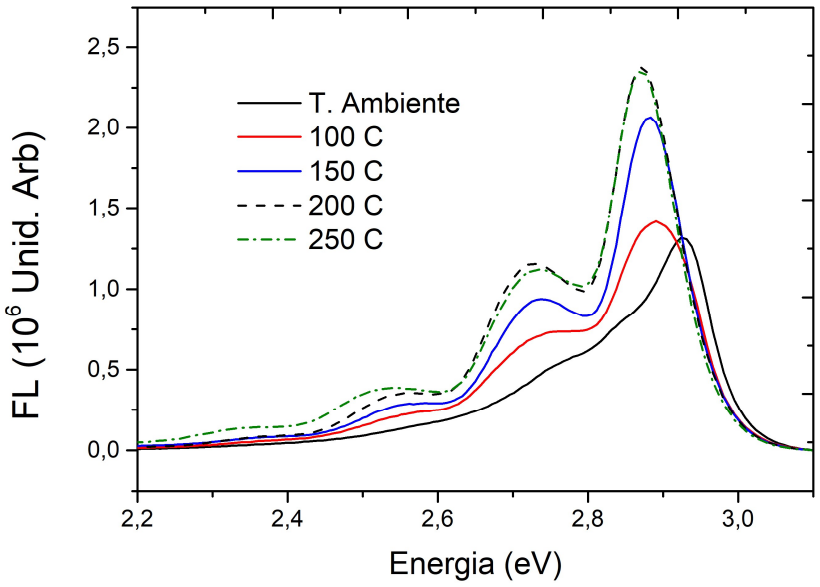

Figura 4.51 Espectro de fotoluminescência para os filmes finos de PFO em função da temperatura.

4.4.3
Blenda dos polímeros PFO e PMMA

Os espectros de absorção dos filmes finos de PFO e das blendas de PFO-PMMA são apresentados na Figura 4.52. Não se observam deslocamentos dos espectros de absorção das blendas com PMMA.

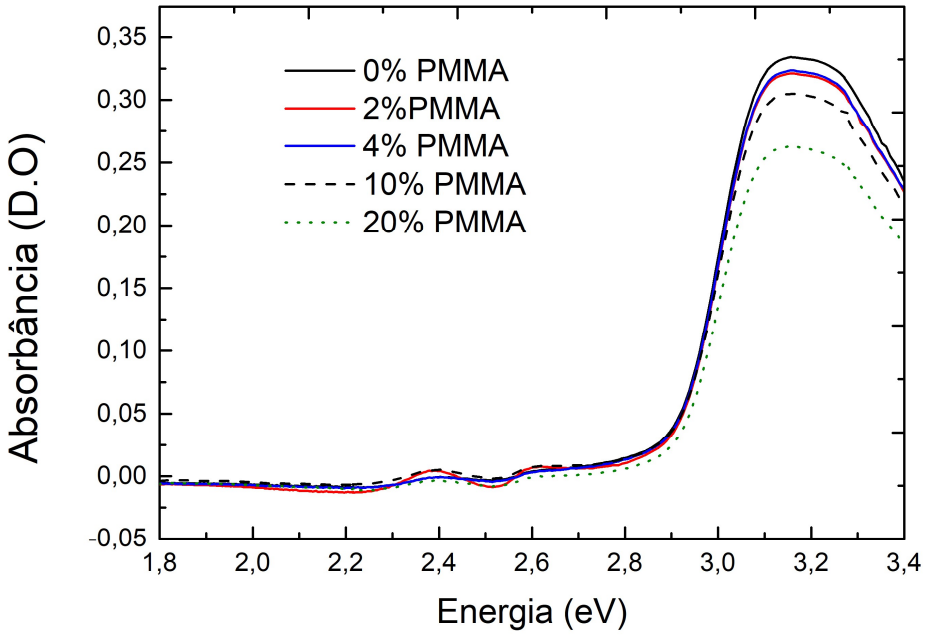

Figura 4.52 Espectros de absorção para os filmes de PFO e PFO-PMMA usando o clorobenzeno

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

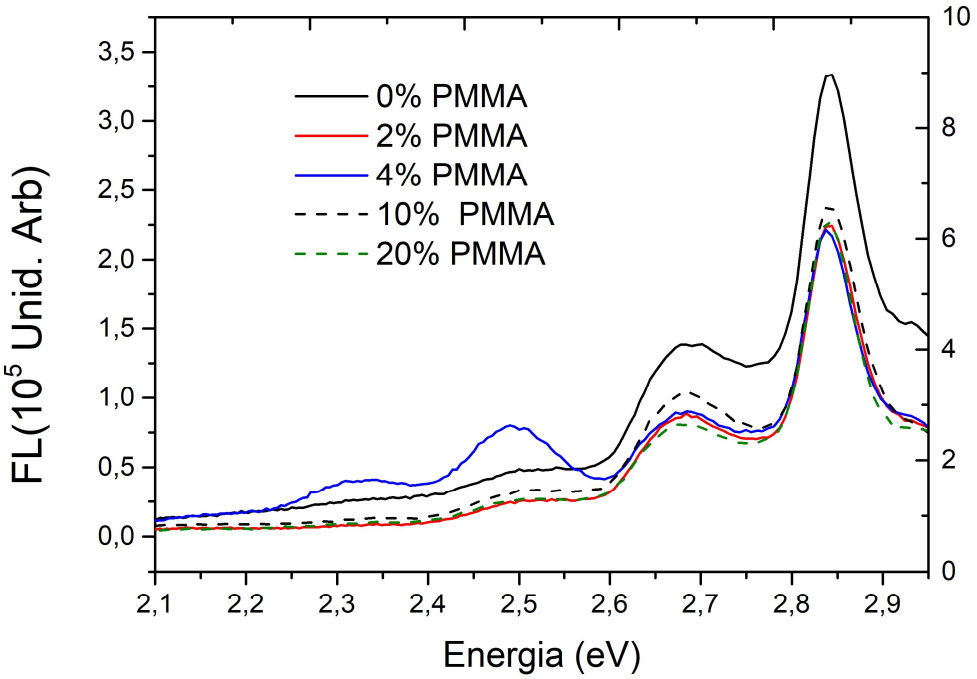

Figura 4.53 Espectro de fotoluminescência para os filmes finos de PFO em função da temperatura.

5
Conclusões

Este trabalho teve como objetivo comparar as influências que aditivos, tratamentos térmicos e misturas com o polímero isolante PMMA têm sobre as propriedades ópticas de filmes finos dos polímeros semicondutores F8T2, P3HT, PFO e F8BT, compostos principalmente por bitiofenos e fluorenos. Foi encontrado que, por meio de tratamentos térmicos e solventes com temperaturas de ebulição altas, é possível mudar algumas de suas propriedades ópticas e elétricas. Os filmes finos depositados via spin-coating foram analisados por meio de medidas ópticas e morfológicas, obtendo-se informações importantes sobre os efeitos dos tratamentos citados, a formação de agregados e a desordem energética.

Nos filmes de F8T2, diferentes temperaturas foram escolhidas para o tratamento térmico com base em sua transição de fase. Com isso, observou-se que o tratamento térmico induz um deslocamento em energia, além de um aumento na razão dos picos de absorção para valores maiores do que a temperatura de cristalização (150˚C), que indica uma maior organização das cadeias poliméricas. Já para os espectros de fotoluminescência, se observa um deslocamento para energias menores nos filmes finos tratados com temperaturas de 200˚C e 250˚C.

No tratamento com os aditivos DIO e ODT, foram observados os mesmos efeitos nos filmes de F8T2. Por outro lado, isso não ocorreu no tratamento com o aditivo octano, o que sugere que a presença de um átomo diferente de carbono e hidrogênio nas extremidades da cadeia polimérica é um fator crucial para essa família de aditivos ter efeito nos polímeros estudados. Para uma pequena porcentagem em solução dos aditivos com altas temperaturas de ebulição, é observado um deslocamento do espectro de absorção do polímero em direção a menores valores de energia, assim como um aumento da razão entre os picos, diferentemente dos resultados anteriores, o que representa uma maior ordem na

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

formação de agregados tipo J no filme. Com o aumento da cristalização, se tem um incremento do comprimento de conjugação. Isso se relaciona com as mudanças nas orientações dos tiofenos de uma conformação trans para uma conformação cis, levando a um aumento das interações entre cadeias. Esses resultados descrevem o aumento da mobilidade de buracos, assim como a resposta fotovoltaica dos dispositivos construídos.

Por outro lado, nos resultados de absorção dos filmes finos de F8T2 cuja solução foi tratada com o aditivo octano, não foram observadas as características da formação de agregados nos filmes finos. Uma possível razão é sua baixa temperatura de ebulição. Como sua temperatura de ebulição é menor que a do clorobenzeno, o aditivo tende a evaporar antes do solvente, não havendo tempo suficiente para a organização das cadeias poliméricas. Desse modo, os resultados indicam que é possível obter uma organização das cadeias poliméricas do F8T2 por meio de tratamentos térmicos e com aditivos, o que tem sido pouco discutido para copolímeros.

Como resultado adicional, foram estudados os espectros de absorção e fotoluminescência de blendas depositadas em filmes finos de F8T2 até 20% de PMMA. Dos resultados, foi observado um aumento nas razões das intensidades dos picos (sem que houvesse deslocamento em energia do pico de maior intensidade) e sem um deslocamento em energia do espectro de absorção. Isso indica que nessas concentrações a presença do PMMA nos filmes de F8T2 não favorece a formação de agregados. Por outro lado, foi observado que a razão dos picos ultrapassa a unidade (existindo uma troca no pico de maior intensidade) para altas concentrações de PMMA. No entanto, não é observado deslocamento das energias. Esses resultados indicam que a presença de PMMA possivelmente melhora a cristalinidade do filme, entretanto não favorece a formação de agregados.

Para os filmes finos de P3HT tratados termicamente, os espectros de absorção e fotoluminescência foram estudados usando o modelo de Spano. Por meio dos picos de absorção de menor energia, foram calculados os valores do acoplamento excitônico W e a largura da distribuição Gaussiana σ (relacionada à desordem). Dos resultados foi observado que, com o tratamento térmico, o espectro de absorção apresenta um sutil deslocamento para o vermelho. Além disso, também foi

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

observado um aumento no valor da razão das intensidades com o aumento da temperatura usada para tratar os filmes termicamente. Dessas informações, foi observada uma diminuição de W, o que se relaciona com um aumento do comprimento de conjugação. Esse mesmo comportamento foi observado com os tratamentos de DIO e ODT. Em ambos os casos houve deslocamento das bandas para o vermelho e uma variação da intensidade dos picos, tornando a razão entre eles próxima a 1, o que se relaciona com um aumento na separação dos domínios agregados e não agregados. Quanto ao uso do octano, como no caso dos resultados do F8T2, sua baixa temperatura de ebulição não favorece a formação de agregados. Desse modo, as mudanças nos espectros de absorção não são apreciáveis. Finalmente, nos resultados das blendas, os valores adicionados de PMMA em solução não apresentaram mudanças no espectro de absorção, diferentemente do que foi observado no F8T2.

Para os filmes finos de F8BT, os resultados de absorção e fotoluminescência não apresentaram mudanças consideráveis depois de tratados termicamente, com diferentes aditivos ou com PMMA. Devido ao baixo valor do LUMO da unidade do benzotiadiazol (BT) em comparação ao LUMO da unidade F8, os elétrons tendem a ficar mais fortemente localizados. Isso não favorece as interações entre cadeias e tampouco na cadeia, o que dificulta a formação de agregados.

Por fim, dos estudos dos espectros do PFO, tem se observado que a formação da nova banda em 2,84 eV (fase β) só foi obtida com os solventes com alto ponto de ebulição, DIO e ODT. O tratamento com o aditivo octano, adição do polímero PMMA e o tratamento térmico não permitiram alterar a organização interna das cadeias poliméricas. Nos espectros de absorção do PFO com DIO e ODT, o incremento nas porcentagens do aditivo aumenta a intensidade da banda que descreve a fase β, o que indica uma resposta direta entre a porcentagem de aditivo e o controle da morfologia no filme. Por outro lado, nos espectros das blendas com o polímero isolante PMMA e dos tratamentos térmicos não foi observada a formação da fase β.

Assim, com este trabalho foi possível estabelecer relações entre os tratamentos térmico, com aditivos e com PMMA nos polímeros F8T2

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

(fluoreno+bitiofeno), rrP3HT (politiofeno), F8BT (fluoreno+benzotiadiazol) e PFO (polifluoreno) e suas propriedades ópticas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Referências bibliográficas

1 SHIRAKAWA, Hideki; LOUIS, Edwin J.; MACDIARMID, Alan G.; CHIANG, Chwan K.; HEEGER, Alan J. **Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x**. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, n. 16, p.578 — ISBN 10/22/20182:4, 1977.

2 TANG, C. W. **Two-layer organic photovoltaic cell**. Applied Physics Letters, v.48, n. 2, p.183–185 — ISBN 00036951, 1986.

3 TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. **Organic electroluminescent diodes**. Applied Physics Letters, — ISBN 0003-6951, 1987.

4 BRÜTTING, Wolfgang; FRISCHEISEN, Jörg; SCHMIDT, Tobias D.; SCHOLZ, Bert J.; MAYR, Christian. **Device efficiency of organic light-emitting diodes: Progress by improved light outcoupling**. Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science, v.210, n. 1, p.44–65 — ISBN 1862-6319, 2013.

5 SUZUKI, Atsushi; OGAHARA, Shinichi; AKIYAMA, Tsuyoshi; OKU, Takeo. **Fabrication and Characterization of Bulk Heterojunction Solar Cells Based on Liquid-Crystal Semiconductive Polymer**. v.2012, n. November, p.459–464, 2012.

6 JIA, Xiaojia; FUENTES-HERNANDEZ, Canek; WANG, Cheng-yin; PARK, Youngrak; KIPPELEN, Bernard. **Stable organic thin-film transistors**. , p.1–8, 2018.

7 LOGOTHETIDIS, Stergios. **Flexible organic electronic devices: Materials, process and applications**. Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology,

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

v.152, n. 1–3, p.96–104, 2008.

8 TSAI, Kao-Hua; HUANG, Jing-Shun; LIU, Meng-Yueh; CHAO, Cha-Hsin; LEE, Chun-Yu; HUNG, Shih-Che; LIN, Ching-Fuh. **High Efficiency Flexible Polymer Solar Cells Based on PET Substrates with a Nonannealing Active Layer**. Journal of the Electrochemical Society, v.156, n. 10, p.B1188–B1191, 2009.

9 ZHANG, Kai; CHEN, Zhiming; ARMIN, Ardalan; DONG, Sheng; XIA, Ruoxi; YIP, Hin-Lap; SHOAEE, Safa; HUANG, Fei; et al. **Efficient Large Area Organic Solar Cells Processed by Blade-Coating With Single-Component Green Solvent**. Solar RRL, v.2, n. 1, p.1700169, 2018.

10 TOKUNAGA, Ken; OHMORI, Shigekazu; KAWABATA, Hiroshi. **Tuning of fullerene materials for organic solar cells: A theoretical study on the properties of defect fullerenes C 59 and C 69**. Japanese Journal of Applied Physics, v.51, n. 10 PART 2, 2012.

11 https://manilashaker.com/huawei-nova-7i-and-band-4-pro-official-price-specsrelease-date-availability-philippines/.

12 LIU, Dianyi; KELLY, Timothy L. **Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques**. Nature Photonics, v.8, Nature Publishing Group, n. 2, p.133–138, 2014.

13 RAMKI, K.; VENKATESH, N.; SATHIYAN, G.; THANGAMUTHU, R.; SAKTHIVEL, P. **A comprehensive review on the reasons behind low power conversion efficiency of dibenzo derivatives based donors in bulk heterojunction organic solar cells**. Organic Electronics, v.73, Elsevier, n. September 2018, p.182–204, 2019.

14 ZHANG, Yingying; LI, Xiong; DAI, Tingting; XU, Denghui; XI, Jianfeng; CHEN, Xiaobai. **Charge transport and extraction of PTB7:PC71BM organic solar cells: Effect of film thickness and thermal-annealing**. RSC Advances, v.9, Royal Society of Chemistry,

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

n. 43, p.24895–24903, 2019.

15 https://sunew.com.br/celulas-fotovoltaicas-organicas-opv/.

16 https://csembrasil.com.br/project/energisa-opv-adesivado-finalizado/.

17 ZHANG, Chaohong; HEUMUELLER, Thomas; LEON, Salvador; GRUBER, Wolfgang; BURLAFINGER, Klaus; TANG, Xiaofeng; PEREA, Jose D.; WABRA, Isabell; et al. **A top-down strategy identifying molecular phase stabilizers to overcome microstructure instabilities in organic solar cells**. Energy and Environmental Science, v.12, n. 3, p.1078–1087, 2019.

18 YAN, Tingting; SONG, Wei; HUANG, Jiaming; PENG, Ruixiang; HUANG, Like; GE, Ziyi. **16.67% Rigid and 14.06% Flexible Organic Solar Cells Enabled by Ternary Heterojunction Strategy**. Advanced Materials, v.31, n. 39, p.1902210, 2019.

19 LI, Zhen; WU, Shengfan; ZHANG, Jie; LEE, Ka Chun; LEI, Hang; LIN, Francis; WANG, Zilong; ZHU, Zonglong; et al. **Hybrid Perovskite-Organic Flexible Tandem Solar Cell Enabling Highly Efficient Electrocatalysis Overall Water Splitting**. Advanced Energy Materials, v.10, n. 18, p.2000361, 2020.

20 SCHWARTZ, Benjamin J. **CONJUGATED POLYMERS AS MOLECULAR MATERIALS: How Chain Conformation and Film Morphology Influence Energy Transfer and Interchain Interactions**. Annual Review of Physical Chemistry, v.54, n. 1, p.141–172, 2003.

21 LOURENCO, O. D.; BENATTO, L.; MARCHIORI, C. F.N.; AVILA, H. C.; YAMAMOTO, N. A.D.; OLIVEIRA, C. K.; DA LUZ, M. G.E.; CREMONA, M.; et al. **Conformational Change on a Bithiophene-Based Copolymer Induced by Additive Treatment: Application in Organic Photovoltaics**. Journal of Physical Chemistry C, v.121, n. 29, p.16035–16044, 2017.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

22 KYEONG, Minkyu; PARK, Yuri; GU, Ayeong; KIM, Heejoo; HONG, Sukwon. **Small molecule semiconductors for organic photovoltaics : a truncation approach**. Synthetic Metals, v.245, Elsevier, n. August, p.10–17, 2018.

23 JUNG, Eun; KIM, Chanho; KIM, Minha; CHAE, Heeyeop; HO, Jeong; MIN, Sung. **Roll-to-roll preparation of silver-nanowire transparent electrode and its application to large-area organic light-emitting diodes**. Organic Electronics, Elsevier B.V, p.1–8, 2016.

24 KÖHLER, Anna; BÄSSLER, Heinz. **Electronic processes in organic semiconductors: An introduction**, 2015.

25 TRESS, Wolfgang. **Organic Solar Cells**, *Springer Series in Materials Science*. v.208, Springer International Publishing, 2014.

26 CHEN, X Linda; LOVINGER, Andrew J; BAO, Zhenan; SAPJETA, Joyce. **Morphological and Transistor Studies of Organic Molecular Semiconductors with Anisotropic Electrical Characteristics**. , n. 26, p.1341–1348, 2001.

27 BABEL, Amit; JENEKHE, Samson A. **Alkyl chain length dependence of the field-effect carrier mobility in regioregular poly(3-alkylthiophene)s**. Synthetic Metals, v.148, n. 2, p.169–173, 2005.

28 SOON, Ying W.; SHOAEE, Safa; ASHRAF, Raja Shahid; BRONSTEIN, Hugo; SCHROEDER, Bob C.; ZHANG, Weimin; FEI, Zhuping; HEENEY, Martin; et al. **Material Crystallinity as a Determinant of Triplet Dynamics and Oxygen Quenching in Donor Polymers for Organic Photovoltaic Devices**. Advanced Functional Materials, v.24, n. 10, p.1474–1482, 2014.

29 POPE, Martin; SWENBERG, Charles E. **Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers, Monographs on the Physics and Chemistry of Materials**. 2nded, Oxford University Press, 1999.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

30 WARTA, Wilhelm; KARL, Norbert. **naphthalene: High, electric-field-dependent**. Physical Review B, v.32, n. 2, p.1172–1182, 1985.

31 KEPLER, R. G. **Charge carrier production and mobility in anthracene crystals**. Physical Review, v.119, n. 4, p.1226–1229, 1960.

32 LEBLANC, Oliver H. **Electronic transport in crystalline and liquid pyrene**. The Journal of Chemical Physics, v.37, n. 4, p.916–917, 1962.

33 AUSTIN, I. G.; MOTT, N. F. **Polarons in crystalline and non-crystalline materials**. Advances in Physics, v.50, n. 7 SPEC., p.757–812, 2001.

34 MARCUS, R. A. **On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I**. The Journal of Chemical Physics, v.24, n. 5, p.966–978, 1956.

35 PAUTMEIER, L.; RICHERT, R.; BÄSSLER, H. **Poole-Frenkel behavior of charge transport in organic solids with off-diagonal disorder studied by Monte Carlo simulation**. Synthetic Metals, v.37, n. 1–3, p.271–281, 1990.

36 MARCUS, Rudolph A. **Electron transfer reactions in metalloproteins**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.438, p.251–259 — ISBN 0824784944 (alk. paper), 1997.

37 MILLER, Allen; ABRAHAMS, Elihu. **Impurity conduction at low concentrations**. Physical Review, v.120, n. 3, p.745–755, 1960.

38 KASHA, Michael. **Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates**. Radiation Research, v.20, n. 1, p.55, 1963.

39 DENG, Yonghong; YUAN, Wen; JIA, Zhe; LIU, Gao. **H- and J-aggregation of fluorene-based chromophores**. Journal of Physical

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Chemistry B, v.118, n. 49, p.14536–14545 — ISBN 1510486720, 2014.

40 SPANO, Frank C.; SILVA, Carlos. **H- and J-Aggregate Behavior in Polymeric Semiconductors**. Annual Review of Physical Chemistry, v.65, n. 1, p.477–500, 2014.

41 SPANO, Frank C.; YAMAGATA, Hajime. **Vibronic coupling in J-aggregates and beyond: A direct means of determining the exciton coherence length from the photoluminescence spectrum**. Journal of Physical Chemistry B, v.115, n. 18, p.5133–5143, 2011.

42 CLARK, Jenny; SILVA, Carlos; FRIEND, Richard H.; SPANO, Frank C. **Role of intermolecular coupling in the photophysics of disordered organic semiconductors: Aggregate emission in regioregular polythiophene**. Physical Review Letters, v.98, n. 20, p.1–4, 2007.

43 NILES, Edwards T; ROEHLING, John D; YAMAGATA, Hajime; WISE, Adam J; SPANO, Frank C; MOULÉ, Adam J.; GREY, John K. **J-Aggregate Behavior in Poly-3-hexylthiophene Nanofibers**. The Journal of Physical Chemistry Letters, v.3, n. 2, p.259–263, 2012.

44 ADERNE, Rian E., PUC-Rio, 2013

45 LIU, Chang; HU, Xiaowen; ZHONG, Chengmei; HUANG, Mingjun; WANG, Kai; ZHANG, Zhan; GONG, Xiong; CAO, Yong; et al. **The influence of binary processing additives on the performance of polymer solar cells**. Nanoscale, v.6, n. 23, p.14297–14304, 2014.

46 MBAREK, Mohamed; SAGAAMA, Lamia; ALIMI, Kamel. **New copolymer involving PVK and F8BT for organic solar cells applications: Design, synthesis, characterization and theoretical studies**. Optical Materials, v.91, Elsevier, n. January, p.447–454, 2019.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

47 CHENG, Pei; LIN, Yuze; ZAWACKA, Natalia K.; ANDERSEN, Thomas R.; LIU, Wenqing; BUNDGAARD, Eva; JØRGENSEN, Mikkel; CHEN, Hongzheng; et al. **Comparison of additive amount used in spin-coated and roll-coated organic solar cells**. J. Mater. Chem. A, v.2, n. 45, p.19542–19549, 2014.

48 WU, Yue; LI, Gang; TSAI, Szu-Ting; YU, Luping; XU, Zheng; RAY, Claire; LIANG, Yongye; XIA, Jiangbin. **For the Bright Future-Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%**. Advanced Materials, v.22, n. 20, p.E135–E138, 2010.

49 ROGERS, James T.; SCHMIDT, Kristin; TONEY, Michael F.; BAZAN, Guillermo C.; KRAMER, Edward J. **Time-Resolved Structural Evolution of Additive-Processed Bulk Heterojunction Solar Cells**. Journal of the American Chemical Society, v.134, n. 6, p.2884–2887, 2012.

50 ROGERS, James T.; SCHMIDT, Kristin; TONEY, Michael F.; KRAMER, Edward J.; BAZAN, Guillermo C. **Structural order in bulk heterojunction films prepared with solvent additives**. Advanced Materials, v.23, n. 20, p.2284–2288, 2011.

51 MA, W. L.; HEEGER, A. J.; KIM, J. Y.; COATES, N. E.; PEET, J.; BAZAN, G. C.; MOSES, D. **Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols**. Nature Materials, v.6, n. 7, p.497–500, 2007.

52 LEE, Jae Kwan; MA, Wan Li; BRABEC, Christoph J.; YUEN, Jonathan; MOON, Ji Sun; KIM, Jin Young; LEE, Kwanghee; BAZAN, Guillermo C.; et al. **Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells**. Journal of the American Chemical Society, v.130, n. 11, p.3619–3623 — ISBN 0002-7863, 2008.

53 MOON, Ji Sun; TAKACS, Christopher J.; CHO, Shinuk; COFFIN,

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Robert C.; KIM, Heejoo; BAZAN, Guillermo C.; HEEGER, Alan J. **Effect of Processing Additive on the Nanomorphology of a Bulk Heterojunction Material †**. Nano Letters, v.10, n. 10, p.4005–4008, 2010.

54 BANACH, Michael J.; FRIEND, Richard H.; SIRRINGHAUS, Henning. **Influence of the casting solvent on the thermotropic alignment of thin liquid crystalline polyfluorene copolymer films**. Macromolecules, v.37, n. 16, p.6079–6085, 2004.

55 KIM, Youngkyoo; COOK, Steffan; TULADHAR, Sachetan M.; CHOULIS, Stelios A.; NELSON, Jenny; DURRANT, James R.; BRADLEY, Donal D.C.; GILES, Mark; et al. **A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells**. Nature Materials, v.5, n. 3, p.197–203, 2006.

56 AVILA, Harold Jose Camargo., PUC-Rio, 2016

57 MOZER, A. J.; SARICIFTCI, N. S.; LUTSEN, L.; VANDERZANDE, D.; ÖSTERBACKA, R.; WESTERLING, M.; JUŠKA, G. **Charge transport and recombination in bulk heterojunction solar cells studied by the photoinduced charge extraction in linearly increasing voltage technique**. Applied Physics Letters, v.86, n. 11, p.1–3, 2005.

58 JUŠKA, G.; ARLAUSKAS, K.; VILIŪNAS, M.; KOČKA, J. **Extraction Current Transients: New Method of Study of Charge Transport in Microcrystalline Silicon**. Physical Review Letters, v.84, n. 21, p.4946–4949, 2000.

59 JUŠKA, G.; ARLAUSKAS, K.; VILIŪNAS, M.; GENEVIČIUS, K.; ÖSTERBACKA, R.; STUBB, H. **Charge transport in pi-conjugated polymers from extraction current transients**. Physical Review B, v.62, n. 24, p.R16235–R16238, 2000.

60 GENEVIČIUS, K.; ÖSTERBACKA, R.; JUŠKA, G.; ARLAUSKAS, K.;

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

STUBB, H. **Separation of Fast and Slow Transport in Regiorandom Poly(3-hexylthiophene)**. Synthetic Metals, v.137, n. 1–3, p.1407–1408, 2003.

61 KNOLL, Wolfgang;; ADVINCULA, Rigoberto C. (Ed.). **Functional Polymer Films**, John Wiley & Sons, 2013.

62 GHOSH, Amal K.; FENG, Tom. **Merocynanine organic solar cells**. Journal of Applied Physics, v.49, n. 12, p.5982–5989, 1978.

63 SARICIFTCI, N S; SMILOWITZ, L; HEEGER, A J; WUDL, F. **Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene**. Science, v.258, n. 5087, p.1474–1476, 1992.

64 DING, Hanming; BERTONCELLO, Paolo; KUMAR RAM, Manoj; NICOLINI, Claudio. **Electrochemical investigation on MEH-PPV/C60 nanocomposite Langmuir-Schaefer films**. Electrochemistry Communications, v.4, n. 6, p.503–505, 2002.

65 KREOUZIS, T.; POPLAVSKYY, D.; TULADHAR, S. M.; CAMPOY-QUILES, M.; NELSON, J.; CAMPBELL, A. J.; BRADLEY, D. D.C. **Temperature and field dependence of hole mobility in poly(9,9-dioctylfluorene)**. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, v.73, n. 23, 2006.

66 YU, G.; GAO, J.; HUMMELEN, J. C.; WUDL, F.; HEEGER, A. J. **Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions**. Science, v.270, n. 5243, p.1789–1791, 1995.

67 LI, Yan Fang; YANG, Li Ying; QIN, Wen Jing; YIN, Shou Gen; ZHANG, Feng Ling. **Efficiency enhancement of MEH-PPV:PCBM solar cells by addition of ditertutyl peroxide as an additive**. Chinese Physics Letters, v.30, n. 1, p.1–5, 2013.

68 YU, G.; PAKBAZ, K.; HEEGER, A. J. **Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent**

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

visible-ultraviolet sensitivity. Applied Physics Letters, v.64, n. 25, p.3422–3424, 1994.

69 SHAHEEN, Sean E.; BRABEC, Christoph J.; SARICIFTCI, N. Serdar; PADINGER, Franz; FROMHERZ, Thomas; HUMMELEN, Jan C. **2.5% Efficient Organic Plastic Solar Cells**. Applied Physics Letters, v.78, n. 6, p.841–843, 2001.

70 HE, Zhicai; ZHONG, Chengmei; SU, Shijian; XU, Miao; WU, Hongbin; CAO, Yong. **Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure**. Nature Photonics, v.6, Nature Publishing Group, n. 9, p.591–595, 2012.

71 SHINAR, Ruth; SHINAR, Joseph. **Organic electronics in sensors and biotechnology**, The McGraw-Hill Companies, 2009.

72 XU, Yunxiao; SUN, Liya; WU, Jianfei; YE, Weiyu; CHEN, Yusheng; ZHANG, Shiming; MIAO, Chunyang; HUANG, Hui. **Thiophene: An eco-friendly solvent for organic solar cells**. Dyes and Pigments, v.168, Elsevier, n. January, p.36–41, 2019.

73 LANZARINI, Erica; ANTOGNAZZA, Maria Rosa; BISO, Maurizio; ANSALDO, Alberto; LAUDATO, Lucia; BRUNO, Paola; METRANGOLO, Pierangelo; RESNATI, Giuseppe; et al. **Polymer-based photocatalytic hydrogen generation**. Journal of Physical Chemistry C, — ISBN 1932-7447, 2012.

74 FEW, Sheridan; FROST, Jarvist M.; NELSON, Jenny. **Models of charge pair generation in organic solar cells**. Physical Chemistry Chemical Physics, v.17, Royal Society of Chemistry, n. 4, p.2311–2325 — ISBN 1842-6573, 2015.

75 MIKHNENKO, Oleksandr V.; BLOM, Paul W.M.; NGUYEN, Thuc Quyen. **Exciton diffusion in organic semiconductors**. Energy and Environmental Science, v.8, Royal Society of Chemistry, n. 7, p.1867–1888 — ISBN 1754-5692, 2015.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

76 SCHEBLYKIN, Ivan G.; YARTSEV, Arkady; PULLERITS, Tonu; GULBINAS, Vidmantas; SUNDSTRÖM, Villy. **Excited state and charge photogeneration dynamics in conjugated polymers**. Journal of Physical Chemistry B, v.111, n. 23, p.6303–6321, 2007.

77 POPOVIC, Zoran D.; KHAN, M. Iltaf; ATHERTON, Stephen J.; HOR, Ah-Mee; GOODMAN, Joshua L. **Study of Carrier Generation in Titanyl Phthalocyanine (TiOPc) by Electric-Field-Induced Quenching of Integrated and Time-Resolved Fluorescence**. The Journal of Physical Chemistry B, v.102, n. 4, p.657–663, 2002.

78 DEIBEL, Carsten; DYAKONOV, Vladimir. **Polymer – Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells arXiv : 1003 . 0359v4 [cond-mat . mtrl-sci] 30 Aug 2010**. v.096401, n. 2010

79 SHOCKLEY, William. **Transistor technology evokes new physics**. Nobel Lecture, p.31, 1956.

80 QI, Boyuan; WANG, Jizheng. **Fill factor in organic solar cells**. Physical Chemistry Chemical Physics, v.15, Elsevier, n. 23, p.8972–8982, 2013.

81 JAIN, Amit; KAPOOR, Avinashi. **A new approach to study organic solar cell using Lambert W-function**. Solar Energy Materials and Solar Cells, v.86, n. 2, p.197–205, 2005.

82 CHEKNANE, A; AERNOUTS, T; BOUDIA, M Merad. **Modelling and Simulation of organic bulk heterojunction solar cells**. Revue des Energies Renouvelbles, p.83–90, 2007.

83 CHEKNANE, Ali; HILAL, Hikmat S.; DJEFFAL, Fayçal; BENYOUCEF, Boumediène; CHARLES, Jean-Pierre. **An equivalent circuit approach to organic solar cell modelling**. Microelectronics Journal, v.39, n. 10, p.1173–1180, 2008.

84 SERVAITES, Jonathan D; RATNER, Mark A.; MARKS, Tobin J. **Organic solar cells: A new look at traditional models**. Energy and

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Environmental Science, v.4, n. 11, p.4410–4422, 2011.

85 WÜRFEL, Peter. **Photovoltaic principles and organic solar cells**. Chimia, v.61, n. 12, p.770–774, 2007.

86 HAN, P L; VITERISI, A; FERRE-BORRULL, J.; PALLARÉS, J.; MARSAL, L F. **Morphology-driven photocurrent enhancement in PTB7/PC71BM bulk heterojunction solar cells via the use of ternary solvent processing blends**. Organic Electronics, v.41, p.229–236, 2017.

87 GARCIA-BASABE, Yunier; YAMAMOTO, Natasha A.D.; ROMAN, Lucimara S.; ROCCO, Maria Luiza M. **The effect of thermal annealing on the charge transfer dynamics of a donor-acceptor copolymer and fullerene: F8T2 and F8T2: PCBM**. Physical Chemistry Chemical Physics, v.17, Royal Society of Chemistry, n. 17, p.11244–11251, 2015.

88 LOU, Sylvia J; SZARKO, Jodi M; XU, Tao; YU, Luping; MARKS, Tobin J; CHEN, Lin X. **Effects of Additives on the Morphology of Solution Phase Aggregates Formed by Active Layer Components of High-Efficiency Organic Solar Cells**. , p.20661–20663, 2011.

89 KINDER, Lisa. **Structural ordering in F8T2 polyfluorene thin film transistors**. Proceedings of SPIE, v.5217, p.35–42, 2003.

90 YASUDA, Takeshi; YONEZAWA, Kohei; ITO, Minato; KAMIOKA, Hayato; HAN, Liyuan; MORIMOTO, Yutaka. **Photovoltaic Properties and Charge Dynamics in Nanophase-Separated F8T2/PCBM Blend Films**. Journal of Photopolymer Science and Technology, v.25, n. 3, p.271–276 — ISBN 0914-9244, 2012.

91 LEVERMORE, By Peter A; JIN, Rui; WANG, Xuhua; MELLO, John C De; BRADLEY, D C. **Organic Light-Emitting Diodes Based on**. , p.950–957, 2009.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

92 HUANG, Jen Hsien; YANG, Chuan Yi; HO, Zhong Yo; KEKUDA, Dhananjay; WU, Meng Chyi; CHIEN, Fan Ching; CHEN, Peilin; CHU, Chih Wei; et al. **Annealing effect of polymer bulk heterojunction solar cells based on polyfluorene and fullerene blend**. Organic Electronics, v.10, Elsevier B.V., n. 1, p.27–33 — ISBN 1566-1199, 2009.

93 CHUA, Lay-Lay; ZAUMSEIL, Jana; CHANG, Jui-Fen; OU, Eric C.-W.; HO, Peter K.-H.; SIRRINGHAUS, Henning; FRIEND, Richard H. **General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors**. Nature, v.434, n. 7030, p.194–199, 2005.

94 SUZUKI, Atsushi; ZUSHI, Masahito; SUZUKI, Hisato; OGAHARA, Shinichi; AKIYAMA, Tsuyoshi; OKU, Takeo. **Photovoltaic properties and morphology of organic solar cells based on liquid-crystal semiconducting polymer with additive**. AIP Conference Proceedings, v.1585, p.164–170 — ISBN 9780735412170, 2014.

95 LIU, Ya Di; ZHANG, Qiang; YU, Xin Hong; LIU, Jian Gang; HAN, Yan Chun. **Increasing the Content of β Phase of Poly(9,9-dioctylfluorene) by Synergistically Controlling Solution Aggregation and Extending Film-forming Time**. Chinese Journal of Polymer Science (English Edition), v.37, n. 7, p.664–673 — ISBN 1011801922, 2019.

96 CHEN, S H.; SU, A. G.; SU, C H; CHEN, S A. **Crystalline forms and emission behavior of poly(9,9-di-n-octyl-2,7-fluorene)**. Macromolecules, v.38, n. 2, p.379–385, 2005.

97 IRONS, R. D.; SCHENK, E. A.; GIAUQUE, R. D. **Energy dispersive X ray fluorescence spectroscopy and inductively coupled plasma emission spectrometry evaluated for multielement analysis in complex biological matrices**. Clinical Chemistry, v.22, n. 12, 1976.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

98 NA, Seok In; KIM, Seok Soon; KWON, Soon Shin; JO, Jang; KIM, Juhwan; LEE, Takhee; KIM, Dong Yu. **Surface relief gratings on poly(3-hexylthiophene) and fullerene blends for efficient organic solar cells**. Applied Physics Letters, v.91, n. 17, p.1–4, 2007.

99 BRADLEY, Donal D. C.; GRELL, Martin; LONG, Xiao; MELLOR, Helen; GRICE, Alan W.; INBASEKARAN, Michael; WOO, Edmund P. **Influence of aggregation on the optical properties of a polyfluorene**. Optical Probes of Conjugated Polymers, v.3145, p.254, 2004.

100 HUANG, Long; HUANG, Xinan; SUN, Guannan; GU, Cheng; LU, Dan; MA, Yuguang. **Study of β phase and chains aggregation degrees in poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO) solution**. Journal of Physical Chemistry C, v.116, n. 14, p.7993–7999, 2012.

101 KHAN, Amena L.T.; SREEARUNOTHAI, Paiboon; HERZ, Laura M.; BANACH, Michael J.; KÖHLER, Anna. **Morphology-dependent energy transfer within polyfluorene thin films**. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, v.69, n. 8, p.1–8, 2004.

102 ARIAS, A. C.; MACKENZIE, J. D.; STEVENSON, R.; HALLS, J. J.M.; INBASEKARAN, M.; WOO, E. P.; RICHARDS, D.; FRIEND, R. H. **Photovoltaic performance and morphology of polyfluorene blends: A combined microscopic and photovoltaic investigation**. Macromolecules, v.34, n. 17, p.6005–6013, 2001.

103 CORCORAN, N.; ARIAS, A. C.; KIM, J. S.; MACKENZIE, J. D.; FRIEND, R. H. **Increased efficiency in vertically segregated thin-film conjugated polymer blends for light-emitting diodes**. Applied Physics Letters, v.82, n. 2, p.299–301, 2003.

104 BOLINK, H. J.; BRINE, H.; CORONADO, E.; SESSOLO, M. **Hybrid organic-inorganic light emitting diodes: effect of the metal oxide**. Journal of Materials Chemistry, v.20, n. 20, p.4047, 2010.

105 ZHAO, Lixiao; WANG, Xueyan; LI, Xiaodong; ZHANG, Wenjun; LIU,

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Xiaohui; ZHU, Yuejin; WANG, Hai Qiao; FANG, Junfeng. **Improving performance and reducing hysteresis in perovskite solar cells by using F8BT as electron transporting layer**. Solar Energy Materials and Solar Cells, v.157, Elsevier, p.79–84, 2016.

106 DANG, Minh Trung; HIRSCH, Lionel; WANTZ, Guillaume. **P3HT : PCBM , Best Seller in Polymer Photovoltaic Research**. , p.3597–3602, 2011.

107 HAN, Shijiao; ZHUANG, Xinming; SHI, Wei; YANG, Xin; LI, Lu; YU, Junsheng. **Poly(3-hexylthiophene)/polystyrene (P3HT/PS) blends based organic field-effect transistor ammonia gas sensor**. Sensors and Actuators B: Chemical, v.225, p.10–15, 2016.

108 TIWARI, S. P.; RAMGOPAL RAO, V.; TAN, Huei Shaun; NAMDAS, E. B.; MHAISALKAR, Subodh G. In: *International Symposium on VLSI Technology, Systems, and Applications, Proceedings*, 2007 — ISBN 1424405858, p.2007–2008

109 MUNEISHI, Tatsuya; ISHIZUMI, Atsushi; YANAGI, Hisao. **Annealing effect on light-emitting FET characteristics of π -conjugated liquid crystalline polymer**. Japanese Journal of Applied Physics, v.53, n. 1S, p.01AB17, 2014.

110 CHANG, Jui Fen; SUN, Baoquan; BREIBY, Dag W.; NIELSEN, Martin M.; SÖLLING, Theis I.; GILES, Mark; MCCULLOCH, Iain; SIRRINGHAUS, Henning. **Enhanced Mobility of poly(3-hexylthiophene) transistors by spin-coating from high-boiling-point solvents**. Chemistry of Materials, v.16, n. 23, p.4772–4776, 2004.

111 PIVRIKAS, Almantas; NEUGEBAUER, Helmut; SARICIFTCI, Niyazi Serdar. **Influence of processing additives to nano-morphology and efficiency of bulk-heterojunction solar cells: A comparative review**. Solar Energy, v.85, Elsevier Ltd, n. 6, p.1226–1237, 2011.

112 YAO, Yan; HOU, Jianhui; XU, Zheng; LI, Gang; YANG, Yang. **Effects**

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

of solvent mixtures on the nanoscale phase separation in polymer solar cells. Advanced Functional Materials, v.18, n. 12, p.1783–1789, 2008.

113 KIM, Yonghee; KIM, Geunjin; LEE, Jongjin; LEE, Kwanghee. **Morphology controlled bulk-heterojunction layers of fully electro-spray coated organic solar cells**. Solar Energy Materials and Solar Cells, v.105, Elsevier, p.272–279, 2012.

114 REICHENBERGER, Markus; BADERSCHNEIDER, Sebastian; KROH, Daniel; GRAUF, Steffen; KÖHLER, Jürgen; HILDNER, Richard; KÖHLER, Anna. **Watching Paint Dry: The Impact of Diiodooctane on the Kinetics of Aggregate Formation in Thin Films of Poly(3-hexylthiophene)**. Macromolecules, v.49, n. 17, p.6420–6430, 2016.

115 LIU, Xueliang; HUETTNER, Sven; RONG, Zhuxia; SOMMER, Michael; FRIEND, Richard H. **Solvent additive control of morphology and crystallization in semiconducting polymer blends**. Advanced Materials, v.24, n. 5, p.669–674, 2012.

116 QUIRINO, Welber Gianini., PUC-Rio, 2007

117 KOIWAI, Kyohei; KAJII, Hirotake; OHMORI, Yutaka. **Effects of film morphology on ambipolar transport in top-gate-type organic field-effect transistors using poly(9,9-dioctylfluorene-co-bithiophene)**. Synthetic Metals, v.161, Elsevier B.V., n. 19–20, p.2107–2112, 2011.

118 WERZER, Oliver; RESEL, Roland; CHERNEV, Boril; PLANK, Harald; ROTHMANN, Michael M; STROHRIEGL, Peter; TRIMMEL, Gregor; RAPALLO, Arnaldo; et al. **Crystallographic structure and morphology of bithiophene- fl uorene polymer nanocrystals**. Polymer, v.52, Elsevier Ltd, n. 15, p.3368–3373, 2011.

119 KÖHLER, Anna; HOFFMANN, Sebastian T.; BÄSSLER, Heinz. **An order-disorder transition in the conjugated polymer MEH-PPV**.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Journal of the American Chemical Society, v.134, n. 28, p.11594–11601, 2012.

120 SPANO, Frank C. **Modeling disorder in polymer aggregates: The optical spectroscopy of regioregular poly(3-hexylthiophene) thin films**. Journal of Chemical Physics, v.122, n. 23, 2005.

121 TRUHLAR, Donald G.; MCKOY, Vincent. **Computational chemistry**. Computing in Science and Engineering, v.2, n. 6, p.19–21, 2000.

122 MA, Tengning; WANG, Zhixiang; SONG, Chongping; SONG, Ningning; REN, Jiaxuan; LIU, Bin; ZHANG, Hao; ZHANG, Houyu; et al. **J-Aggregate Behavior of Poly[(9,9- dioctyluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(bithiophene)] (F8T2) in Crystal and Liquid Crystal Phases**. Journal of Physical Chemistry C, v.123, n. 39, p.24321–24327, 2019.

123 CLARKE, Tracey M.; PEET, Jeff; LUNGENSCHMIED, Christoph; DROLET, Nicolas; LU, Xinhui; OCKO, Benjamin M.; MOZER, Attila J.; LOI, Maria Antonietta. **The role of emissive charge transfer states in two polymer-fullerene organic photovoltaic blends: Tuning charge photogeneration through the use of processing additives**. Journal of Materials Chemistry A, v.2, n. 31, p.12583–12593, 2014.

124 ISHWARA, T.; BRADLEY, D. D.C.; NELSON, J.; RAVIRAJAN, P.; VANSEVEREN, I.; CLEIJ, T.; VANDERZANDE, D.; LUTSEN, L.; et al. **Influence of polymer ionization potential on the open-circuit voltage of hybrid polymer/ Ti O2 solar cells**. Applied Physics Letters, v.92, n. 5, p.1–4, 2008.

125 BREBAN, M.; MANOHARAN, S. S.; HERMAN, W. N.; ROMERO, D. B. In: *Frontiers in Optics 2007/Laser Science XXIII/Organic Materials and Devices for Displays and Energy Conversion*. Washington, D.C. : OSA, 2007 — ISBN 1-55752-846-2, p.TWB2

126 YANG, Chenyi; LIANG, Ningning; YE, Long; ADE, Harald; YUAN, Xiaotao; HOU, Jianhui. **Enhanced JSC of P3HT-based non-**

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

fullerene polymer solar cells by modulating aggregation effect of P3HT in solution state. Organic Electronics, v.68, Elsevier, n. January, p.15–21, 2019.

127 SCHARSICH, Christina; LOHWASSER, Ruth H.; SOMMER, Michael; ASAWAPIROM, Udom; SCHERF, Ullrich; THELAKKAT, Mukundan; NEHER, Dieter; KÖHLER, Anna. **Control of aggregate formation in poly(3-hexylthiophene) by solvent, molecular weight, and synthetic method**. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, v.50, n. 6, p.442–453, 2012.

128 KOBAYASHI, Takashi; HAMAZAKI, Jun ichi; KUNUGITA, Hideyuki; EMA, Kazuhiro; ENDO, Takeshi; RIKUKAWA, Masahiro; SANUI, Kohei. **Coexistence of photoluminescence from two intrachain states in polythiophene films**. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, v.67, n. 20, p.1–7, 2003.

129 BROWN, Peter J.; THOMAS, D. Steve; KÖHLER, Anna; WILSON, Joanne S.; KIM, Ji Seon; RAMSDALE, Catherine M.; SIRRINGHAUS, Henning; FRIEND, Richard H. **Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene)**. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, v.67, n. 6, p.1–16, 2003.

130 RUMBLES, G.; SAMUEL, I. D.W.; MAGNANI, L.; MURRAY, K. A.; DEMELLO, A. J.; CRYSTALL, B.; MORATTI, S. C.; STONE, B. M.; et al. **Chromism and luminescence in regioregular poly(3-dodecylthiophene)**. Synthetic Metals, v.76, n. 1–3, p.47–51, 1996.

131 CLARK, Jenny; SILVA, Carlos; FRIEND, Richard H; SPANO, Frank C. **Role of Intermolecular Coupling in the Photophysics of Disordered Organic Semiconductors : Aggregate Emission in Regioregular Polythiophene**. v.206406, n. May, p.1–4, 2007.

132 MANAS, Eric S.; SPANO, Frank C. **Absorption and spontaneous emission in aggregates of conjugated polymers**. The Journal of

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

Chemical Physics, v.109, n. 18, p.8087–8101, 1998.

133 PEET, Jeffrey; CHO, Nam Sung; LEE, Sang Kyu; BAZAN, Guillermo C. **Transition from solution to the solid state in polymer solar cells cast from mixed solvents**. Macromolecules, v.41, n. 22, p.8655–8659, 2008.

134 PARK, Byoungchoo; HUH, Yoon Ho; KIM, Mina. **Surfactant additives for improved photovoltaic effect of polymer solar cells**. Journal of Materials Chemistry, v.20, n. 48, p.10862, 2010.

135 ARIAS, A. C.; CORCORAN, N.; BANACH, M.; FRIEND, R. H.; MACKENZIE, J. D.; HUCK, W. T.S. **Vertically segregated polymer-blend photovoltaic thin-film structures through surface-mediated solution processing**. Applied Physics Letters, v.80, n. 10, p.1695–1697, 2002.

136 KIM, Hwajeong; SHIN, Minjung; KIM, Youngkyoo. **Distinct annealing temperature in polymer: Fullerene: Polymer ternary blend solar cells**. Journal of Physical Chemistry C, v.113, n. 4, p.1620–1623, 2009.

137 SHANG, Minxia; YU, Xinge; YE, Xu; WANG, Hanyu; ZHANG, Lei; JIANG, Quan; LIN, Hui. **Effect of different solvents on the performance of ternary polymer solar cells based on PTB7: PC71BM : F8BT**. Journal of Physics D: Applied Physics, v.48, n. 29, 2015.

138 PADINGER, Franz; RITTBERGER, Roman S; SARICIFTCI, Niyazi S. **Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells****

139 GRELL, Martin; BRADLEY, Donal D.C.; INBASEKARAN, Mike; WOO, Ed P. **A glass-Forming conjugated main-chain liquid crystal polymer for polarized electroluminescence applications**. Advanced Materials, v.9, n. 10, p.798–802, 1997.

140 DONLEY, Carrie L.; ZAUMSEIL, Jana; ANDREASEN, Jens W.;

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA

NIELSEN, Martin M.; SIRRINGHAUS, Henning; FRIEND, Richard H.; KIM, Ji Seon. **Effects of packing structure on the optoelectronic and charge transport properties in poly(9,9-di-n-octylfluorene-alt-benzothiadiazole)**. Journal of the American Chemical Society, v.127, n. 37, p.12890–12899, 2005.

141 DONLEY, Carrie L.; ZAUMSEIL, Jana; ANDREASEN, Jens W.; NIELSEN, Martin M.; SIRRINGHAUS, Henning; FRIEND, Richard H.; KIM, Ji-Seon. **Effects of Packing Structure on the Optoelectronic and Charge Transport Properties in Poly(9,9-di- n -octylfluorene-alt -benzothiadiazole)**. Journal of the American Chemical Society, v.127, n. 37, p.12890–12899, 2005.

142 SHI, W. X.; LIU, N.; ZHOU, Y. M.; CAO, X. A. **Effects of postannealing on the characteristics and reliability of polyfluorene organic light-emitting diodes**. IEEE Transactions on Electron Devices, v.66, IEEE, n. 2, p.1057–1062, 2019.

143 SHAW, Paul E.; RUSECKAS, Arvydas; PEET, Jeffrey; BAZAN, Guillermo C.; SAMUEL, Ifor D.W. **Exciton - Exciton annihilation in mixed-phase polyfluorene films**. Advanced Functional Materials, v.20, n. 1, p.155–161, 2010.

144 ZHANG, Qi; CHI, Lang; HAI, Gang; FANG, Yueting; LI, Xiangchun; XIA, Ruidong; HUANG, Wei; GU, Erdan. **An easy approach to control β-phase formation in PFO films for optimized emission properties**. Molecules, v.22, n. 2, p.1–8, 2017.

145 CADBY, A. J.; LANE, P. A.; MELLOR, H.; MARTIN, S. J.; GRELL, M.; GIEBELER, C.; BRADLEY, D. D.C.; WOHLGENANNT, M.; et al. **Film morphology and photophysics of polyfluorene**. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, v.62, n. 23, p.15604–15609, 2000.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1521438/CA