

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais (POSMAT)

Vinicius Jessé Rodrigues de Oliveira

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS
UTILIZANDO FILMES LANGMUIR-BLODGETT DE POLÍMEROS COM BAIXO
VALOR DE *BANDGAP*

Presidente Prudente - SP 2018

Vinicius Jessé Rodrigues de Oliveira

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS
UTILIZANDO FILMES LANGMUIR-BLODGETT DE POLÍMEROS COM BAIXO
VALOR DE *BANDGAP*

Dissertação apresentada para o exame geral de defesa como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Clarissa de Almeida Olivati

Presidente Prudente - SP 2018

Vinicius Jessé Rodrigues de Oliveira

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS
UTILIZANDO FILMES LANGMUIR-BLODGETT DE POLÍMEROS COM BAIXO
VALOR DE *BANDGAP*

Dissertação apresentada para o exame geral de
defesa como requisito à obtenção do título de
Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais à
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita
Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Materiais.

Exame de Defesa de Mestrado

Prof. Dra. Clarissa de Almeida Olivati
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Presidente
Prudente

Prof. Dra. Nara Cristina de Souza
Universidade Federal de Mato Grosso – Campus de Barra do Garças.

Prof. Dr. Neri Alves
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Presidente
Prudente

Presidente Prudente - SP – 2018

Oliveira, Vinicius Jessé Rodrigues.

Fabricação e Caracterização de Dispositivos
Fotovoltaicos Utilizando Filmes Langmuir Blodgett de
Polímero com Baixo Valor de Bandgap / Vinicius Jessé
Rodrigues de oliveira, 2018
104 f.

Orientador: Clarissa de Almeida de Olivati

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2018



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE VINÍCIUS JESSÉ RODRIGUES DE OLIVEIRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 16 dias do mês de fevereiro do ano de 2018, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro VII da Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP/Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof^a Dr^a CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / UNESP/ Câmpus de Presidente Prudente, Prof. Dr. NERI ALVES do(a) FCT / UNESP/Presidente Prudente (SP), Profa. Dra. NARA CRISTINA DE SOUZA do(a) Instituto de Ciências e Letras do Médio Araguaia / UNIVERSIDADE FEDERAL DO MATO GROSSO, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de VINÍCIUS JESSÉ RODRIGUES DE OLIVEIRA, intitulada **Fabricação e caracterização de dispositivos fotovoltaicos utilizando filmes Langmuir-Blodgett de polímeros com baixo valor de bandgap**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof^a Dr^a CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI

Prof. Dr. NERI ALVES

Profa. Dra. NARA CRISTINA DE SOUZA

Agradecimentos

Agradeço a Deus

Aos meus avós, Davi Marques e Gisela Siegfriede, por todo amor incondicional, carinho, dedicação, apoio emocional, e financeiro, pois se tive a oportunidade de começar algo e seguir lutando foi por vocês. Também agradeço aos meus pais.

A Helen Alves, por se dedicar a mim, ser paciente e compreensiva em meus momentos difíceis, sempre me apoiando, e por ser tão especial, carinhosa e amorosa. E a Cherry pelo carinho.

A minha orientadora Clarissa Olivati, pela paciência, e pelos ensinamentos durante todos os vários anos juntos, não só de agora mas por toda trajetória desde os períodos de iniciação científica.

A todos meus amigos, em especial do grupo LOFF pela parceria, apoio e ajuda nos momentos difíceis, sempre compartilhando experiências, e claro pelos momentos de descontração. A todos os professores, alunos e amigos colaboradores do trabalho, que cederam material proveniente das sínteses na *Université de Pau et des Pays de l'Adour* (UPPA - França).

Aos amigos do grupo Ladsor, e todos os outros que puderam de alguma forma contribuir comigo durante este período, seja pela amizade, pelas dificuldades compartilhadas, ou momentos de alegrias. E aos amigos do Labeltec.

Aos professores que puderam contribuir de alguma forma, seja com conhecimento compartilhado, ou amizade.

Ao professor Dr. Henrique de Santana pela contribuição como banca durante o exame de qualificação. E os professores Dra. Nara C. de Souza pelo aceite de convite para defesa, e Dr. Neri Alves por ter participado da qualificação e agora da defesa. Obrigado a todos pela disponibilidade.

A FCT-UNESP por ter sido meu local de trabalho e desenvolvimento de todas minhas atividades acadêmicas, e ao programa de pós graduação POSMAT.

Aos órgãos de fomentos CAPES, CNPQ, INEO e FAPESP, pela bolsa durante o mestrado, e pelos equipamentos utilizados

RESUMO

Os polímeros conjugados aplicados como camada ativa, em dispositivos optoeletrônicos têm alto potencial tecnológico e tem sido amplamente estudados nas últimas décadas. Estes materiais podem ser processados na forma de filmes finos e dependendo da técnica utilizada pode-se obter filmes organizados e altamente reprodutíveis. Uma das técnicas de deposição que pode proporcionar estas propriedades é a de Langmuir Blodgett (LB) e Langmuir Schaefer (LS). Este trabalho de mestrado teve como objetivo fabricar e caracterizar materiais/filmes com capacidade para aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Os materiais caracterizados, com este objetivo, foram polímeros de baixo valor de band gap: poli[(4,4-bis(2-etilhexil)-ciclopenta-[2,1-b:3,4-b']ditiofeno)2,6-diil-alt-(2,1,3-benzotiadiazol)-4,7-diil], PCPDTBT e poli[(4,4'-dioctilditieno[3,2-b:2',3'd]silol-2,6-diil)-alt-(2,1,3-benzotiadiazol)-4,7-diil], PDTSTBT. Para a fabricação dos filmes ultrafinos foi realizado um estudo de isothermas de pressão superficial por área do monômero (π -A) em uma cuba de *Langmuir*. As técnicas de LB e LS permitiram o processamento molecular dos materiais através das informações obtidas das isothermas (π -A). As caracterizações ópticas (UV-Vis) foram realizadas para análise de crescimento e da organização das camadas dos filmes finos. Para as medidas elétricas foi utilizado uma fonte de corrente contínua para se obter a condutividade e fotocondutividade elétrica dos filmes depositados por LB e LS sobre eletrodos interdigitados. Os filmes fabricados foram utilizados como camadas ativas dos dispositivos fotovoltaicos em uma heterojunção planar, com estrutura basicamente formada por ITO/Polímero/PCBM/Alumínio. Foram realizadas medidas de densidade de corrente versus tensão (J vs V) sob iluminação de um Simulador Solar para o cálculo de eficiência da célula.

Palavras-chave: Polímeros com baixo valor de *bandgap*, filmes finos, filmes de Langmuir, dispositivos fotovoltaicos.

ABSTRACT

The conjugated polymers applied as active layer in optoelectronic devices, have high technological potential and have been widely studied in recent decades. These materials can be processed in the form of thin films, and depending on the technique used one can obtain organized and highly reproducible films. One of the deposition techniques that can provide these properties is Langmuir Blodgett (LB) and Langmuir Schaefer (LS). This master 's work was designed to manufacture and characterize materials / films with potential for application in photovoltaic devices. The materials characterized for this purpose, were low bandgap value polymers: poly [(4,4-bis (2-ethylhexyl) cyclopenta- [2,1-b: 3,4-b '] dithiophene) 2,6-diyl-alt- (2,1,3-benzothiadiazole) - 4,7-diyl] PCPDTBT and poly [(4,4'-dioctyldithieno [3,2-b: 2 ' , 3'd] silol-2,6-diyl) -alt- (2,1,3-benzothiadiazol) -4,7-] PDTSTBT. For the production of ultrafine films, a study of surface pressure isotherms by area of the monomer (π -A) in a Langmuir trough was performed. The LB and LS techniques allowed the molecular processing of the materials through the information obtained from the isotherms (π -A). The optical characterizations (UV-Vis) were performed for analysis of the growth and organization of thin film layers. For the electrical measurements, a DC current source was used to obtain the electrical conductivity and photoconductivity of the films deposited by LB and LS on interdigitated electrodes. The films manufactured were used as active layers of the photovoltaic devices in a planar heterojunction, with structure basically formed by ITO / Polymer / PCBM / Aluminum. Measurements of current versus voltage density (J vs V) were performed under illumination of a Solar Simulator to calculate cell efficiency.

Keywords: Low-bandgap polymers, thin films, Langmuir-Blodgett and Langmuir Schafer.

Lista de Figuras

Figura 1 - Patente da primeira célula solar [15].....	16
Figura 2 - Os satélites lançados a) <i>Vanguard 1</i> e o b) <i>Satélite Sputnik-3</i> , [17].	17
Figura 3 - Condutividade elétrica de alguns materiais.....	20
Figura 4 - Valor de E_{Gap} de alguns polímeros conjugados.....	21
Figura 5 - Intervalo do gap do "copolímero" PITN com relação as partes e doadoras e aceitadoras. Imagem adaptada de [26]	22
Figura 6 - Ligações “ σ ” e “ π ” da estrutura do benzeno. Imagem adaptada [30].	23
Figura 7 - Esquema de representação da hibridização sp^2 e dos orbitais na cadeia do polímero [32]. ...	24
Figura 8 - Esquema energético e excitações elementares de um semiconductor.....	25
Figura 9 - Representação do defeito sólton no Poliacetileno.....	26
Figura 10 - Diagrama de energia para o sólton positivo com carga (e) e spin (0), para o sólton neutro com carga (0) e spin ($+1/2$) e para o sólton negativo com carga ($-e$) e spin (0).	26
Figura 11 - Diagramas de energia para o pólaron positivo de carga (e) e spin ($1/2$) e pólaron negativo com carga ($-e$) e spin ($1/2$).....	27
Figura 12 - Diagramas de energia para o bipólaron positivo com carga ($2e$) e spin (0) e bipólaron negativo com carga ($-2e$) e spin (0).....	27
Figura 13 - Desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos em um período de quarenta anos e os valores de eficiência alcançados assim como os responsáveis pela sua tecnologia apresentada. [40].	30
Figura 14 - Estrutura de dispositivo do tipo, a) heterojunção planar (C. Tang 1986), b) heterojunção de volume (A. J. Heeger 1995).....	31
Figura 15 - Diagrama de heterojunção bicamada de dispositivo, representando uma dissociação do éxciton e a coleta pelos eletrodos.	32
Figura 16 - Gráfico representativo da radiação solar espectral.....	33
Figura 17 - Curva característica J vs V sob iluminação e no escuro para um dispositivo fotovoltaico. .	34
Figura 18 - Estrutura molecular dos polímeros (a) PCPDTBT e (b) PDTSTBT	38
Figura 19 - Estrutura molecular do PCBM.....	39
Figura 20 - Estrutura molecular do ácido esteárico.	39
Figura 21 - Representação esquemática de um eletrodo interdigitado com $N = 10$ dígitos, sendo h a altura, L o comprimento e w a largura dos dígitos.	40
Figura 22 – Substrato sólido utilizando ITO (área azul) como eletrodo transparente, utilizado no trabalho para confecção do OPV.	40
Figura 23 - Frasco de resina epóxi utilizada para encapsulamento.....	40
Figura 24 - Isoterma (π -A) da molécula anfifílica ideal obtida para o ácido esteárico, e suas fases de organização.....	41
Figura 25 - Deposição em uma cuba de Langmuir modelo KSV 5000.	42
Figura 26 - Técnica de deposição por Langmuir-Blodgett (LB) para moléculas anfifílicas.	43
Figura 27 - Técnica de deposição Langmuir-Schaefer (LS) para moléculas anfifílicas.	44
Figura 28 - Equipamento Glove Box Mbraun, 200B.....	45
Figura 29 - Esquematisação da formação do filme pela centrifugação da técnica Spin-coating.	45
Figura 30 - Evaporadora Edwards (Auto 306 <i>Evaporation System</i>) utilizada para evaporar materiais inorgânicos.	46
Figura 31 - Esquematisação de encapsulamento e cura da resina para selagem do dispositivo orgânico.	47

Figura 32 - Espectrofotômetro UV-Vis Cary 100 utilizado para medidas ópticas.	48
Figura 33 - Fonte de tensão DC utilizada para medida (Keithley modelo 238 SMU).	50
Figura 34 - Equipamento utilizado para realizar medidas elétricas sob iluminação do simulador solar Oriel VERASOL (100 mW/cm ² – AM 1.5G).	51
Figura 35 - Porta amostras adquirido da Ossila utilizado para medidas dos dispositivos fotovoltaicos.	52
Figura 36 - Máscara metálica para direcionar feixe de luz nos contatos de medidas específicos.	52
Figura 37 - Área ativa de 2,56mm ² , área referente ao feixe de luz que atinge a superfície da amostra.	52
Figura 38 - Isoterma de pressão por área (π -A) do polímero PCPDTBT puro e misto com ácido esteárico.	54
Figura 39 - Isoterma de pressão por área (π -A) do polímero PDTSBT puro e misto com ácido esteárico.	54
Figura 40 - Isoterma do PCBM	58
Figura 41 - Isoterma de pressão por área (π -A) do polímero PCPDTBT puro e misto com ácido esteárico com parâmetros modificados.	59
Figura 42 - Isoterma de pressão por área (π -A) do polímero PDTSBT puro e misto com ácido esteárico com parâmetros modificados.	60
Figura 43 - Absorbância da solução de PCPDTBT puro em Clorofórmio.	62
Figura 44 - Gráficos de Absorbância dos filmes LB e LS de: a) SA 2:1 PCPDTBT, b) SA 3:1 PCPDTBT, c) SA 4:1 PCPDTBT, d) SA 5:1 PCPDTBT, e) SA 6:1 PCPDTBT, f) PCPDTBT Puro.	63
Figura 45 - Relação entre a absorção e o número de camadas dos filmes LB e LS depositados em substrato de vidro hidrofóbico. a) SA 2:1 PCPDTBT, b) SA 3:1 PCPDTBT, c) SA 4:1 PCPDTBT, d) SA 5:1 PCPDTBT, e) SA 6:1 PCPDTBT, f) PCPDTBT Puro.	64
Figura 46 – Estrutura química das partes: 4,4-bis (2-etil-hexil) -2,6-bis (trimetilestanil) -4H-ciclopenta [2,1-b: 3,4-b '] ditiofeno (CPDT); 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (BT).	65
Figura 47 - Absorbância da solução de PDTSBT puro em Clorofórmio.	66
Figura 48 - Gráficos de Absorbância dos filmes LB e LS de: a) SA 2:1 PDTSBT, b) SA 4:1 PDTSBT, c) PDTSBT Puro.	67
Figura 49 - Relação entre a absorção e o número de camadas dos filmes LB e LS depositados em substrato de vidro hidrofóbico. a) SA 2:1 PDTSBT, b) SA 4:1 PDTSBT, c) PDTSBT Puro.	67
Figura 50 - Espectros de absorção UV-Vis para os filmes LB de PCPDTBT utilizados para calcular a E_{Gap} para o filme SA 2:1 PCPDTBT.	69
Figura 51 - Espectros de absorção UV-Vis para os filmes LB de PDTSBT utilizados para calcular a E_{Gap} para o filme SA 2:1 PDTSBT.	69
Figura 52 - Gráficos de E_{Gap} vs Proporção SA (mmol) adicionada em cada polímero: a) PCPDTBT, b) PDTSBT.	70
Figura 53 - Voltamogramas cíclicos obtidos para os materiais a) PDTSBT, e b) PCPDTBT depositados na forma de filmes sólidos.	71
Figura 54 - Gráficos de Corrente vs Tensão para os filmes no escuro e com padrão de iluminação AM 1,5G.	74
Figura 55 - Gráficos de Corrente vs Tensão para os filmes no escuro e com padrão de iluminação AM 1,5G.	75
Figura 56 - Condutividade elétrica dos filmes vs Proporção SA (mmol) acionado ao polímero, a) PCPDTBT e b) PDTSBT.	77
Figura 57 - Polímero depositado sobre os IDE puro por LS (azul escuro) e misto com SA por LB (azul claro) com 35 camadas cada um.	78

Figura 58 - Gráficos (I vs t) para os filmes submetidos a medida de fotocondutividade produzido por Langmuir com as respectivas proporções entre ácido esteárico e polímero: a) SA 2:1 PCPDTBT, b) SA 3:1 PCPDTBT, c) SA 4:1 PCPDTBT, d) SA 5:1 PCPDTBT, e) SA 6:1 PCPDTBT, f) PCPDTBT Puro.	80
Figura 59 - Gráficos (I vs t) para os filmes submetidos a medida de fotocondutividade produzido por Langmuir com as respectivas proporções entre ácido esteárico e polímero: a) SA 2:1 PDTSBT, b) SA 4:1 PDTSBT, c) PDTSBT Puro.	81
Figura 60 - Variação da resposta de fotocondutividade elétrica dos filmes vs Proporção SA (mmol) nos polímeros, a) PCPDTBT e b) PDTSBT.	82
Figura 61 - Variação da fotocondutividade elétrica vs Tempo de queda da fotocorrente nos filmes a) PCPDTBT e b) PDTSBT, com diferentes proporções de ácido esteárico.	83
Figura 62 - Dispositivo OPV experimental confeccionado.	84
Figura 63 - a) Estrutura do OPV (LB) PCPDTBT/SA/PCBM, Curvas (J vs V) das medidas; b) sob iluminação no simulador solar (100 mW/cm ² - AM 1,5). Medida (I vs V) realizada c) no escuro e d) sob escala mono log.	85
Figura 64 - a) Estrutura do OPV (LS) PCPDTBT Puro/PCBM, Curvas (J vs V) das medidas; b) sob iluminação no simulador solar (100 mW/cm ² - AM 1,5). Medida (I vs V) realizada c) no escuro e d) sob escala mono log.	85
Figura 65 - a) Estrutura do OPV (LB) PDTSBT/SA/PCBM, Curvas (J vs V) das medidas; b) sob iluminação no simulador solar (100 mW/cm ² - AM 1,5). Medida (I vs V) realizada c) no escuro e d) sob escala mono log.	86
Figura 66 - a) Estrutura do OPV (LS) PDTSBT Puro/PCBM, Curvas (J vs V) das medidas; b) sob iluminação no simulador solar (100 mW/cm ² - AM 1,5). Medida (I vs V) realizada c) no escuro e d) sob escala mono log.	86
Figura 67 - Diagrama de energia da estrutura ITO/PCPDTBT/PCBM/Al.	89
Figura 68 - Diagrama de energia da estrutura ITO/PDTSBT/PCBM/Al.	89
Figura 69 - a) Estrutura do OPV (LB) PCPDTBT/SA, Curvas (J vs V) das medidas; b) sob iluminação no simulador solar (100 mW/cm ² -AM1,5). Medida (I vs V) realizada c) escuro, d) escala mono log.	100
Figura 70 - a) Estrutura do OPV (LS) PCPDTBT Puro, Curvas (J vs V) das medidas; b) sob iluminação no simulador solar (100mW/cm ² - AM 1,5). Medida (I vs V) realizada c) no escuro e d) sob escala mono log.	101
Figura 71 - a) Estrutura do OPV (LB) PDTSBT/SA, Curvas (J vs V) das medidas; b) sob iluminação no simulador solar (100mW/cm ² - AM 1,5). Medida (I vs V) realizada c) no escuro e d) sob escala mono log.	101
Figura 72 - a) Estrutura do OPV (LS) PDTSBT Puro, Curvas (J vs V) das medidas; b) sob iluminação no simulador solar (100mW/cm ² - AM 1,5). Medida (I vs V) realizada c) no escuro e d) sob escala mono log.	102
Figura 73 - Modelos dos diagrama de energia genérico das estruturas dos OPVs com PEDOT:PSS, com polímeros a) PCPDTBT, e b) PDTSBT.	104

Lista de tabelas

Tabela 1 - Parâmetros de deposição determinados experimentalmente para os filmes PCPDTBT puros e mistos.	55
Tabela 2 - Parâmetros de deposição determinados experimentalmente para os filmes PDTSBT puros e mistos.	56
Tabela 3 - Parâmetros de deposição determinados para o PCBM puro.	56
Tabela 4 - Picos de absorção registrado do PCPDTBT durante a medida de UV-Vis.....	65
Tabela 5 - Picos de máxima absorção registrado do PDTSBT durante a medida de UV-Vis.	68
Tabela 6 - Valores de eE_{ox} (V), E_{Gap} (eV), E_{HOMO} (eV), E_{LUMO} (eV) obtidos por Voltametria Cíclica e Absorção Óptica UV-Vis.....	72
Tabela 7 - Medidas de espessura dos filmes finos por Perfilometria do polímero PCPDTBT.	72
Tabela 8 - Medidas de espessura dos filmes finos por Perfilometria do polímero PDTSBT.....	73
Tabela 9 - Valores observados para as medidas DC (I vsV) dos filmes SA: PCPDTBT e o polímero puro.	76
Tabela 10 - Valores observados para as medidas DC (I vsV) dos filmes SA: PDTSBT e o polímero puro.	76
Tabela 11 - Valores observados para as medidas de fotocondutividade (I vs t) dos filmes (SA: PCPDTBT) e (PCPDTBT puro).....	80
Tabela 12 - Valores observados para as medidas de fotocondutividade (I vs t) dos filmes (SA: PDTSBT) e (PDTSBT puro).	80
Tabela 13 - Valores de RR calculados para os dispositivos OPVs confeccionados.	87
Tabela 14 - Parâmetros das medidas realizadas nos OPVs e os valores calculados de potência e eficiência da célula.....	88
Tabela 15 - Valores de RR calculados para os dispositivos OPVs confeccionados.	102
Tabela 16 - Parâmetros das medidas realizadas nos OPVs e os valores calculados de potência e eficiência da célula.....	103

Sumário

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	14
1.1 - Dispositivos fotovoltaicos	15
1.2 - Polímeros condutores	18
1.3 - Propriedades eletrônicas de transporte em polímeros.....	22
CAPÍTULO 2 – DISPOSITIVOS ORGÂNICOS FOTOVOLTAICOS.....	29
2.1 - Radiação Solar espectral.....	32
2.2 - Caracterização elétrica em dispositivos orgânicos fotovoltaicos.....	33
CAPÍTULO 3 – FILMES FINOS DE LANGMUIR	36
CAPÍTULO 4 - MATERIAIS.....	38
4.1 - Materiais utilizados	38
4.2 - Substratos sólidos e resina epóxi para encapsulamento.	39
CAPÍTULO 5 - METODOLOGIA	41
5.1 - FABRICAÇÃO DOS FILMES FINOS	41
5.1.1 - Técnica de Langmuir e Langmuir Blodgett (LB).....	41
5.1.2 - Langmuir Schaefer (LS)	44
5.1.3 - <i>Spin – coating</i>	44
5.1.3 - Deposição física a vapor	45
5.1.4 - Encapsulamento do dispositivo orgânico fotovoltaico	47
5.2 - CARACTERIZAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS E ELETROQUÍMICAS.....	48
5.2.1 - UV-Vis	48
5.2.2 Voltametria cíclica	48
5.2.3 - Medidas de espessura utilizando Perfilometria	49
5.3 – CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS EM CORRENTE CONTÍNUA (DC).....	50
5.3.1 - Medidas de condutividade e fotocondutividade.....	50
5.3.2 - Caracterização elétrica do dispositivo orgânico fotovoltaico (OPV).	50
CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
6.1 – FILMES FINOS DE LANGMUIR E ISOTERMAS	53
6.1.1 - Filmes finos de Langmuir	53
6.1.2 - Estudo complementar das isoterma de Langmuir	59
6.2-RESULTADOS DAS MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA ÓPTICA, ELETROQUÍMICAS E ESPESSURAS OBTIDAS DOS FILMES FINOS	61
6.2.1 - Espectroscopia UV-Vis.....	61
6.2.2 - <i>Gap</i> óptico dos filmes.....	68
6.2.4 - Perfilometria	72
6.3.1 - Medidas elétricas em corrente contínua (DC)	73
6.3.2 - Fotocondutividade	78
6.3.3 - Caracterização elétrica dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos (J vs V)	84
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES.	91
INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES.....	93
REFERÊNCIAS	94
APÊNDICE	100

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Um dos principais problemas em potencial a se resolver no mundo hoje é a futura escassez de novas fontes de energia, onde não será possível suprir a grande demanda do mundo moderno, demanda que atualmente gira em torno de 22 a 25 trilhões de KWh (*International Energy Outlook 2016*) [1], situação esta, que nos leva a busca de aprimoramento da metodologia de melhora das eficiências das atuais fontes de energia que dispomos, sejam elas as fontes convencionais que emitem poluentes e as fontes de energia limpa, onde a problemática surge no momento em que o consumo aumenta em grande quantidade com o passar dos anos, quantidade esta que nos deixa a mercê de um risco de déficit energético nas próximas décadas [2].

A tecnologia acerca de energia apresentou um aprimoramento considerável no século XX, onde além dos materiais inorgânicos utilizados nas células fotovoltaicas, materiais orgânicos como polímeros condutores foram introduzidos, fato que ocorreu devido a descoberta da dopagem do poliacetileno e outros materiais condutores orgânicos. A ideia inicial consistia em explorar estes novos materiais com grande potencial tecnológico de revolucionar a eletrônica convencional, devido as suas várias aplicações conhecidas hoje tais como, sensores [3], [4], displays orgânicos e flexíveis [5]–[7], transistores e células solares [8], [9].

Dentre os vários polímeros orgânicos condutores utilizados, alguns se destacam em estudos e aplicações, sendo dispositivos fotovoltaicos com derivados do politiofeno, que geralmente são utilizados como camada doadora de elétrons, onde apresentam ótimas qualidades relacionadas a suas características intrínsecas, como boa mobilidade elétrica e consequentemente boa condutividade elétrica, além de uma ótima estabilidade ambiental. Outros polímeros também foram desenvolvidos após as primeiras gerações destes polímeros conjugados, tais como os polímeros “*low bandgap*”, polímeros estes produzidos e estudados em maior quantidade na última década, onde vários grupos de pesquisa acabaram por relatar como um material polimérico condutor. Outra característica primordial destes materiais, seria seu baixo valor de *bandgap*, onde o *bandgap* pode ser definido como uma diferença entre os níveis “*Highest Occupied*

Molecular Orbital ou “orbital molecular de maior energia ocupado por um elétron (HOMO), e o “*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*” sendo este o orbital molecular de mais baixa energia não ocupado por elétron (LUMO) [10].

Pode-se utilizar para o estudo polímeros com baixo valor de *bandgap* com a finalidade de aplicação em dispositivos fotovoltaicos, onde estes dispositivos podem ser favorecidos devido ao potencial em absorver luz em grandes comprimentos de onda, e possuindo um *bandgap* menor a ser superado durante a excitação incidida pela luz, favorecendo a capacidade do dispositivo.

Diante deste potencial fotovoltaico, o trabalho se insere com o intuito de estudar e caracterizar alguns destes polímeros com baixo valor de *bandgap*, realizando análises complementares para se compreender melhor suas propriedades elétricas, óticas, e eletroquímicas, e como processar o material utilizando as técnicas de Langmuir Blodgett (LB) e Langmuir Schaefer (LS) para produção de um dispositivo fotovoltaico mais eficiente.

1.1 - Dispositivos fotovoltaicos

O primeiro relato sobre o efeito fotovoltaico que se tem registro é de 1839, quando o físico francês *Edmond Becquerel* através de suas experimentações acabou por verificar que alguns materiais metálicos como platina e prata, quando imersos em uma solução (eletrólito), e se incidia luz sobre o aparato montando podia-se perceber um aumento da diferença de potencial elétrico gerada, diante deste fato, o primeiro fenômeno é creditado a ele, que é filho de *Henri Becquerel*, um dos envolvidos na descoberta da radioatividade [11].

Anos mais tarde, em 1877 dois inventores norte-americanos *W. G. Adams* e *R. E. Day* acabaram por utilizar as propriedades fotocondutoras do Selênio para produzir a primeira célula fotovoltaica sólida, que apresentava eficiência da ordem de 0,5%, onde estas células foram comercializadas como fotômetros para máquinas fotográficas pelo engenheiro alemão *Werner Siemens* [12].

Porém um avanço maior acerca das células fotovoltaicas necessitou esperar alguns avanços da ciência do século XX, como a compreensão do fenômeno fotovoltaico e toda mecânica quântica desenvolvida nos anos seguintes, como a física

dos semicondutores, a teoria de bandas, as equações de *Schrodinger*, além dos processos de dopagem de materiais, processos estes que permitiram o surgimento da primeira célula solar moderna, onde foi utilizado a difusão para se introduzir impurezas em cristais de silício, alterando suas propriedades condutoras. Processo este de dopagem por difusão no silício desenvolvido e aperfeiçoado pelo químico *Calvin Fuller*, que trabalhou em conjunto com o físico *Gerald Pearson* e o engenheiro *Daryl Chapin* na empresa *Bell Labs*, assim desenvolveram e patentearam uma célula solar de silício com eficiência recorde de 6% em 1954. Trabalho este que lhes rendeu grande visibilidade e até a capa do jornal *The New York Times*, além de culminar na publicação do trabalho no *Journal of Applied Physics* [13], [14].

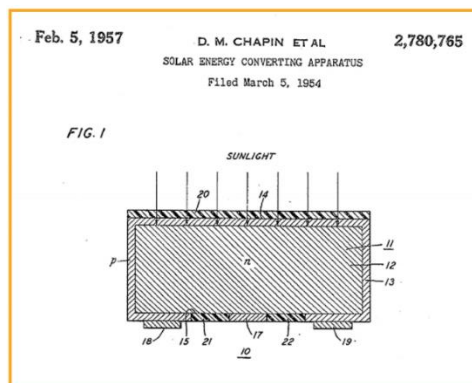


Figura 1 - Patente da primeira célula solar [15].

Célula esta que foi utilizada pela primeira vez em testes no estado da Geórgia em outubro de 1955 por uma empresa telefônica, no qual eram utilizadas para alimentar o sistema de comunicação local, onde se mostrou bem eficaz, porém foi retirada meses depois devido a problemas com o custo de manutenção, problemas estes que mostraram que era necessária uma aplicação mais especial e específica, como a geração de energia elétrica em lugares remotos como no espaço. Porém foi com grande desconfiança que a *NASA* (*National Aeronautics and Space Administration* – Administração Nacional da Aeronáutica e Espaço) aceitou a incorporação destas placas em seu programa espacial. Onde o primeiro satélite com placas solares acoplado lançado ao espaço foi o *Vanguard I*, e durante este lançamento a pilha química que era a principal fonte de energia do satélite acabou por falhar, colocando toda missão em risco, porém a salvação foi o pequeno painel solar com área de 100 cm², que manteve em funcionamento o

transmissor que necessitava de 5mW para funcionar, superando assim as expectativas, despertando até mesmo interesse dos Soviéticos durante o período da guerra fria.

E diante do fato, o satélite *Sputnik-3* possuiu painéis solares acoplados em si, e consolidando um certo reconhecimento acerca da nova tecnologia, onde nos anos que se seguiram o avanço desta tecnologia foi impulsionado principalmente pela corrida espacial [16].

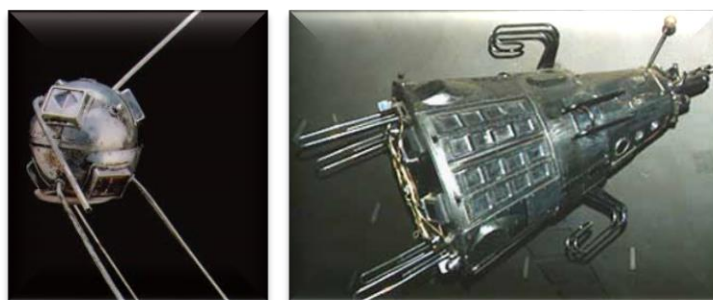


Figura 2 - Os satélites lançados a) *Vanguard 1* e o b) *Satélite Sputnik-3*, [17].

Apesar do investimento recebido durante o período de guerra, a popularidade das células fotovoltaicas não apresentou aumento expressivo, devido principalmente ao alto custo.

Nos anos seguintes uma crise de combustíveis fez com que preço do barril de petróleo quadruplicasse seu valor de mercado, induzindo um interesse pela busca de novas fontes de energia, fontes estas que poderiam substituir ou amenizar o problema com o custo do petróleo. Onde incentivos governamentais pelo mundo resultaram em uma redução de custo de 6 a 7 vezes o custo da eletricidade solar, passando de 80 \$/Wp para cerca de 12 \$/Wp (dólares/Watt-pico) em menos de 10 anos.

Nos anos 90, pode-se observar pelo mundo um conceito mais difundido com relação a energia solar, onde foram construídos uma central solar na Califórnia em 1982, atualmente extinta, além de programas de “telhados solares” na Alemanha (1990) e no Japão (1993). Financiamento este proveniente dos países mais desenvolvidos economicamente, onde visavam a busca por uma queda no preço da energia solar, difundindo esta tecnologia para a população. Em meio aos incentivos governamentais, já se incluía nas motivações uma certa preocupação ambiental relacionado aos problemas climáticos devido ao consumo extremo dos combustíveis fósseis [18].

Investimentos estes que culminaram em células solares inorgânicas baseadas na tecnologia do Silício com eficiência próximas dos 25%, e com vida útil de até 30 anos, permitindo sua comercialização para empresas menores e residências agora no século XXI.

1.2 - Polímeros condutores

Pode-se definir polímeros como macromoléculas com grande número de unidades repetidas, e estas unidades denominadas monômeros, existentes na natureza através de síntese química ou em forma natural como a celulose, mas independentemente de sua procedência, se tornaram indispensáveis ao nosso mundo desde sua primeira aplicação, como a primeira folha de papel. Já a história acerca dos polímeros condutores é algo mais recente, onde o estudo sobre a condutividade em materiais poliméricos teve início no século XX, pois até então os materiais poliméricos eram utilizados e aplicados somente visando suas características mais simples, sendo isolantes elétricos devido a suas propriedades de alta resistividade elétrica e flexibilidade mecânica, além de uma alta capacidade de absorção de impacto. Antes da revolução química destes materiais, a ideia de condutividade para polímeros era unir suas propriedades maleáveis, introduzindo fibras condutoras, fibras metálicas, ou fibras de carbono, proporcionando assim que o material polimérico pudesse “conduzir eletricidade”, onde estes ficaram conhecidos como polímeros condutores “extrínsecos”, que possuem característica física similar a um compósito [19].

O estudo da condução elétrica em polímeros teve início no ano de 1976, com a descoberta do Poliacetileno condutor, embora existam alguns relatos prévios de trabalhos relacionando sínteses químicas durante o período da 2ª guerra mundial. A descoberta deste polímero então ocorreu de modo acidental, quando um aluno do professor *Hideki Shirakawa*, trabalhando nas instalações do Instituto de Tecnologia de Tóquio, buscava sintetizar o material Poliacetileno, e acabou obtendo como produto de sua síntese um material de cor prateada semelhante a uma folha de alumínio, bem diferente do esperado que era um pó de coloração escura. No qual este desconhecido produto, que após análise da metodologia empregada pode-se constatar que foi utilizado

1000 vezes mais catalisador do que o necessário, obtendo um material polimérico com uma condutividade elétrica de $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$. Resultado expressivo para um polímero na época, que atraiu a atenção dos professores *MacDiarmid* e *Alan J. Heeger*, que juntamente com professor *Shirakawa* em 1977, realizaram um estudo mais a fundo sobre a alta condutividade do polímero na Universidade da Pensilvânia, onde agora um polímero apresentava boa condutividade elétrica sem a necessidade de incorporação de fibras, sendo apenas uma propriedade do material. Realizaram então uma dopagem controlada do Poliacetileno com Iodo, obtendo características elétricas em polímeros que podiam então ser chamados de “metais sintéticos”. Descoberta esta acerca dos polímeros que levou os três pesquisadores a ganharem o prêmio Nobel de Química no ano 2000, mostrando o potencial tecnológico destes materiais, possibilitando a partir de então o desenvolvimento de uma geração de materiais baseadas nos “polímeros condutores intrínsecos” [20].

A partir da descoberta do Poliacetileno, grande parte dos pesquisadores em materiais voltaram sua atenção para a nova classe de materiais descoberta, e inspirados com a possibilidade de polímeros condutores intrínsecos, surgiram nos anos seguintes uma primeira geração destes polímeros.

As gerações posteriores buscavam compreender melhor o funcionamento destes e superar algumas limitações já observadas destes primeiros polímeros conjugados, ou seja, polímeros estes que exibem característica de alternância em suas ligações simples e duplas, sendo estas responsáveis pela condutividade do polímero.

Os diferentes materiais condutores são definidos de acordo com seu valor de *bandgap* ou banda proibida onde, esta banda proibida é uma separação energética dada em elétrons-volt ($1\text{eV} \sim 1240\text{nm}$), que é definido entre os níveis de energia HOMO (orbital molecular mais alto ocupado) e o LUMO (menor orbital molecular desocupado), sendo que para os semicondutores inorgânicos as bandas HOMO e LUMO correspondem a banda de valência e a banda de condução respectivamente. As bandas de condução e valência são geralmente ocupadas por elétrons, praticamente não existindo diferença entre o nível de *Fermi* e o menor nível vazio. Já os materiais isolantes possuem níveis de bandas bem definidas, com valor de *bandgap* grande,

dificultando a condução da eletricidade pelo material. Já os materiais semicondutores apresentam níveis de *bandgap* entre os condutores e os isolantes. Níveis de condutividade elétrica de alguns materiais estão exibidos na **Figura 3**.

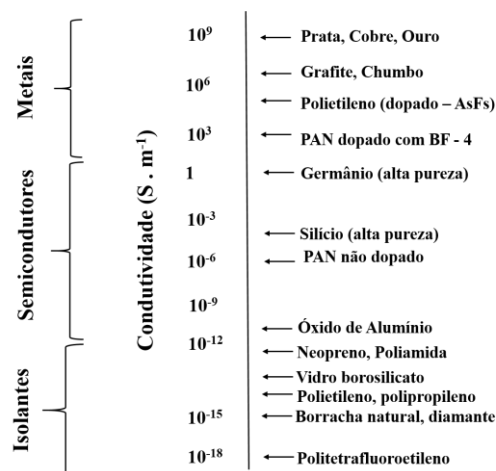


Figura 3 - Condutividade elétrica de alguns materiais.

Observando a estrutura conjugada do Poliacetileno (**Figura 4-b**), têm-se que os elétrons das ligações π , localizados no nível HOMO, podem se transferir para o LUMO [2], fato que acontece por exemplo, quando uma partícula energética como um fóton consegue interagir com a estrutura do Poliacetileno, e os elétrons π da camada HOMO podem então serem transferidos para o estado excitado π^* , processo este conhecido como excitação [3].

Devido as novas características dos polímeros, suas aplicações se expandiram, devido as suas propriedades semicondutoras combinadas as propriedades mecânicas e de baixo custo de produção. Estas possibilidades proporcionaram a eletrônica orgânica a criação e aperfeiçoamento de tecnologias como sensores, diodos emissores de luz e dispositivos orgânicos fotovoltaicos (OPVs), além de transístores de efeito de campo (FETs) e (OLEDs) [4], [6], [7].

Além das vantagens mecânicas ao fazer uso dos polímeros conjugados para suas diversas aplicações, pode-se modificar propriedades da matéria, alterando unidades dos monômeros e suas possíveis combinações de estruturais, possibilitando-nos produzir inúmeros copolímeros [2].

De um modo geral, os polímeros orgânicos semicondutores nos permite fazer

alterações de estruturas e características, seja sua estabilidade ambiente, sua processabilidade e comprimento da conjugação, até sua energia de *bandgap* e consequentemente na condutividade elétrica do material. Onde a possibilidade de mudanças destas propriedades é interessante para uma aplicação mais eficaz do material, onde dentre estas propriedades o *bandgap* ou “Gap” é um dos parâmetros que mais despertam interesses dentre as novas gerações de materiais orgânicos conjugados que vão surgindo. Valores da separação energética de alguns polímeros mais comumente utilizados estão representados na **Figura 4** com o “Gap” de alguns polímeros. Menores valores de *bandgap* significam uma menor barreira energética a ser superada pelo portador de carga excitado.

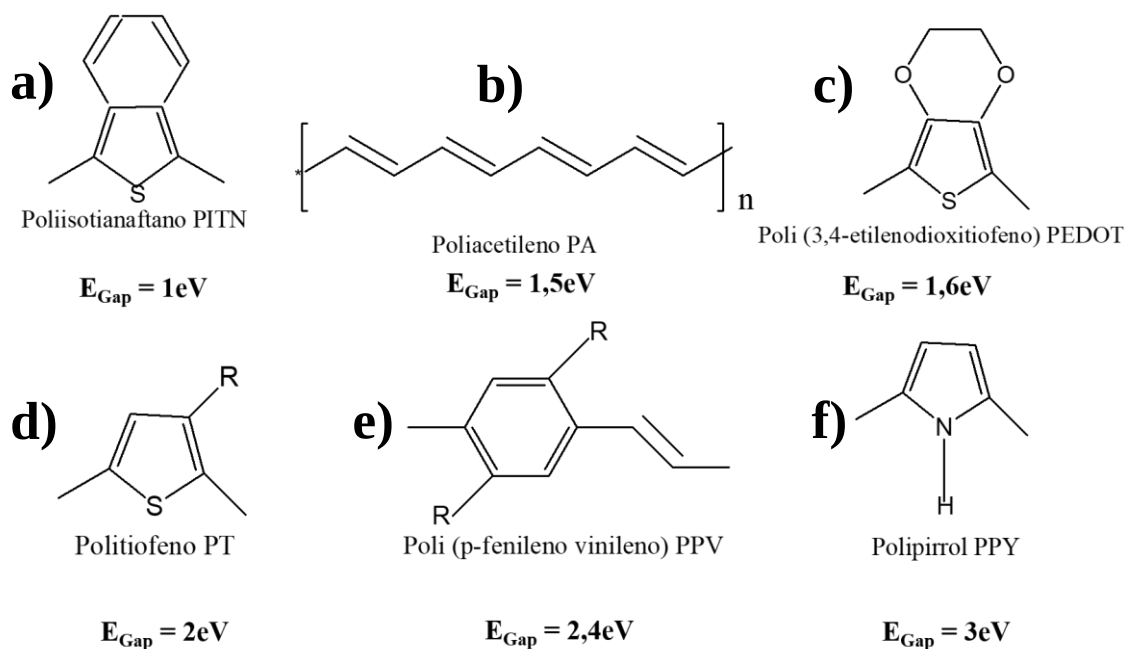


Figura 4 - Valor de E_{Gap} de alguns polímeros conjugados.

O primeiro polímero que se tem registro com baixo valor de *bandgap* foi o Poliisotianaftano (PITN) (**Figura 4-a**), relatado em 1984 por Wudl et al [21], onde publicou a descoberta de um polímero condutor com valor de *gap* de 1eV, no qual foi denominado “*small-bandgap*”, e a partir desta nomenclatura surgiram algumas traduções “*bandgap* pequeno”, “*bandgap* baixo”, “*bandgap* estreito” e “*low bandgap*”, no qual de início eram palavras usadas para expressar somente a característica do material em si, porém sem uma definição mais formal. Apenas em 1998 que Pomerantz propôs a primeira definição concreta, onde utilizou como parâmetro o Poliacetileno

com *bandgap* de 1,5eV, onde faria sentido definir polímeros “*low bandgap*” aqueles que possuísem *bandgap* menor do que 1,5eV [22], [23]. Um dos fatores que influenciam no baixo valor de *bandgap* destes polímeros é o comprimento de sua conjugação π , e o modo em que ocorre a transferência de carga interna na cadeia.

Assim a maior parte dos polímeros *low-bandgap* existentes, apresentam em sua estrutura parte do copolímero PITN (**Figura 4**), constituindo-se de uma parte doadora e outra parte aceitadora de elétrons, no qual, esta conformação (doador/aceitador) proporciona uma melhora na ligação entre as partes, propiciando boa estabilidade da ligação, que é proveniente da estrutura estável de anéis do PITN [25], [26].

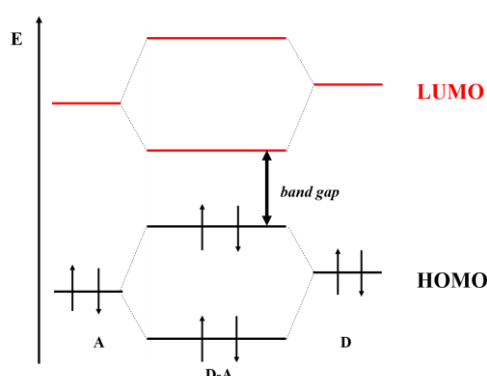


Figura 5 - Intervalo do gap do "copolímero" PITN com relação as partes e doadoras e aceitadoras. Imagem adaptada de [26]

E o valor do *bandgap* do polímero doador/aceitador é determinado pelo LUMO do aceitador e HOMO do doador de elétrons (**Figura 5**), desse modo o alto nível energético do HOMO (doador) e o baixo nível energético do LUMO (aceitador) forma um baixo valor de *bandgap* [27], [28].

1.3 - Propriedades eletrônicas de transporte em polímeros

Polímeros condutores possuem presença ou falta de estruturas químicas conjugadas, onde esta característica é a responsável pela condutividade intrínseca do material. Os polímeros da primeira geração, como o poliacetileno ou o politiofeno em sua forma mais simples se apresentam como isolantes elétricos, porém, após a dopagem do mesmo, seu potencial de condutividade elétrica fica próximo a dos metais, assim como o poliacetileno dopado com Iodo que exibiu um aumento de até sete ordens de

grandeza na condutividade elétrica, descoberta esta que rendeu o prêmio Nobel de química do ano 2000 [29].

Os semicondutores orgânicos são materiais poliméricos em que sua estrutura principal é composta por átomos de carbono, carbono este que possui estado fundamental com a seguinte configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$. Onde, os elétrons $1s$ se localizam em uma região mais interna e não estão envolvidos nas ligações químicas, assim os elétrons $2s$ e $2p$ estão nas camadas mais externas do átomo, participando das ligações químicas.

O estado de hibridização sp^3 é aquele em que os elétrons da banda de valência fazem ligações covalente simples, assim a configuração do átomo de carbono fica com quatro átomos ligados ao seu redor e estas são as ligações denominadas (sigma) “ σ ”. Em polímeros conjugados, este tipo de configuração com três orbitais híbridos sp^2 ou seja, três elétrons em cada ligação σ perpendicular ao plano e que tenha os três orbitais sp^2 , e um orbital p_z sobrando expressa uma configuração de menor energia.

A **Figura 6 (a) e (b)** ilustram as ligações entre o átomo de carbono e as ligações π deslocalizadas para a molécula de benzeno, onde a ligação π dos orbitais eletrônicos não estão aprisionados no espaço entre os dois átomos adjacentes como na ligação σ , mas sim sobre três ou mais átomos.

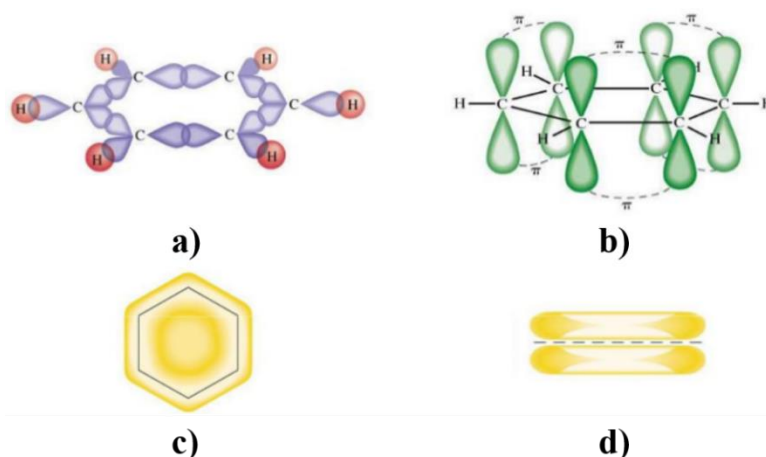


Figura 6 - Ligações “ σ ” e “ π ” da estrutura do benzeno. Imagem adaptada [30].

Devido as superposições dos orbitais dos átomos acontece a formação de orbitais π (ligantes) e π^* (antiligantes), onde em uma grande cadeia polimérica, o fato de existir

diversos orbitais π vai ocasionar uma total deslocalização dos elétrons na cadeia, resultando em um aparecimento de níveis energéticos com distribuição semi-contínuo das bandas. Os efeitos de interação entre os orbitais π ligantes (ocupados) e π^* antiligantes (vazios) é análogo as bandas de valência e condução dos semicondutores inorgânicos, dessa forma para os polímeros orgânicos temos o HOMO e LUMO com a banda proibida ou a *bandgap* entre os níveis. De um modo geral para polímeros orgânicos a diferença entre as bandas fica em torno de 1,5 e 3,5 eV, caracterizando-os como polímeros semicondutores orgânicos [31].

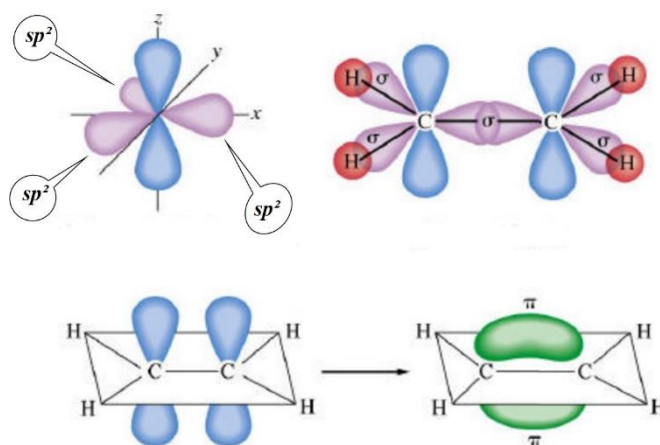


Figura 7 - Esquema de representação da hibridização sp^2 e dos orbitais na cadeia do polímero [32].

Elétrons π são muito importantes e essenciais no que diz respeito as propriedades eletrônicas do material (Fermi: estado mais alto preenchido a temperatura de zero Kelvin) [33], onde estes elétrons preenchem o estado mais alto e possuem maior mobilidade do que os elétrons σ , onde a banda σ fica mais abaixo (**Figura 7**). Dessa forma os elétrons π tem a possibilidade de saltar de um sítio para outro sítio entre os átomos de carbono que possuem uma menor barreira energética do que o potencial de ionização similar.

O estado fundamental de um polímero conjugado por exemplo, pode ser modificado por um defeito estrutural, seja a remoção ou adição de cargas, uma foto ou termo excitação. Um efeito destes processos de excitações é uma ligeira modificação dos níveis HOMO e LUMO, criando níveis localizados no intervalo energético, ou seja, na banda proibida (*Gap*). A **Figura 8** mostra processos de excitações de um semicondutor.

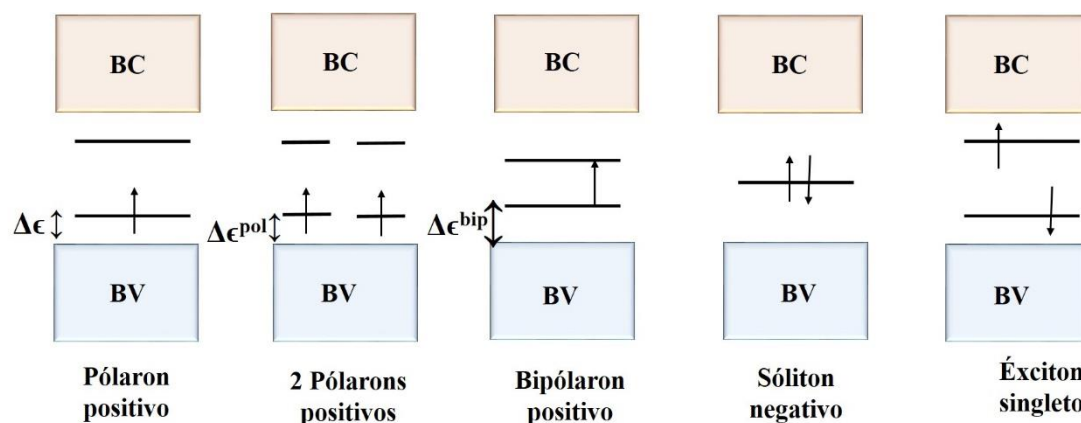


Figura 8 - Esquema energético e excitações elementares de um semicondutor.

Quando se extrai um elétron de um polímero conjugado se cria um buraco (ausência de um elétron) em sua banda de valência. Em uma estrutura polimérica condutora quando uma carga localizada cria uma distorção na rede, esta distorção pode ser até energeticamente favorável gerando estados localizados na *band gap*, através da modificação da energia entre o HOMO e o LUMO. Onde um radical iônico de spin $\frac{1}{2}$ junto de uma torção na rede acompanhados de estados localizados no *gap* é denominado estado polarônico. Onde um acoplamento elétron-fônon possui a capacidade de deformar a rede por uma carga.

Quando se remove um segundo elétron da estrutura do polímero, pode-se gerar um outro pólaron ou bipolaron. Onde um bipolaron seria duas cargas associadas a uma extrema distorção na estrutura local, resultado em uma interação com a estrutura da rede é maior do que a repulsão eletrostática entre as duas cargas geradas.

Já o processo de excitação sem haver qualquer deformação na estrutura ou nos níveis HOMO e LUMO é chamado de sólítons, defeito este que translada sem que haja perda de energia, sendo deslocalizado na cadeia do polímero, isto quando seu deslocamento para uma posição equivalente a original acontecer a partir de um rearranjo dos elétrons π dos átomos de carbono próximos [34], [35]. Este defeito está relacionado com o surgimento de um estado eletrônico localizado no meio do *bandgap* do polímero. Assim, pode-se associar os sólítos como ondas que tem a possibilidade de se propagar sem dissipação ou deformação [30].

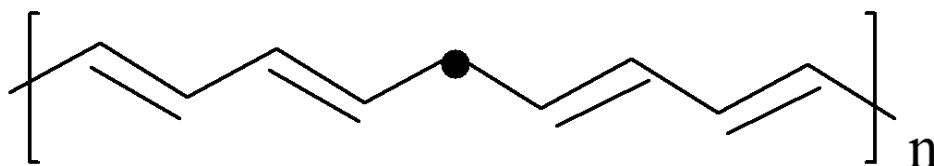


Figura 9 - Representação do defeito sóliton no Poliacetileno.

Na **Figura 9** pode-se observar uma cadeia do polímero com um defeito (sóliton) há um elétron desemparelhado, fazendo com que o nível de energia no interior da banda proibida “*gap*” apresenta uma carga nula e spin $\frac{1}{2}$. Por outro lado, podem existir dois outros estados a partir deste defeito, um deles é quando são adicionadas materiais doadores ou aceptadores na cadeia do polímero. Quando um elétron é retirado acontece a geração de um defeito com carga predominantemente positiva e sem spin. Quando acontece a adição de um elétron, o defeito fica carregado negativamente, mas por causa do emparelhamento dos elétrons, o spin resultante total é igual a nulo. Na **Figura 10** a seguir pode-se observar o estado correspondente as excitações do Poliacetileno e os diagrama de energia teórico utilizado [36].

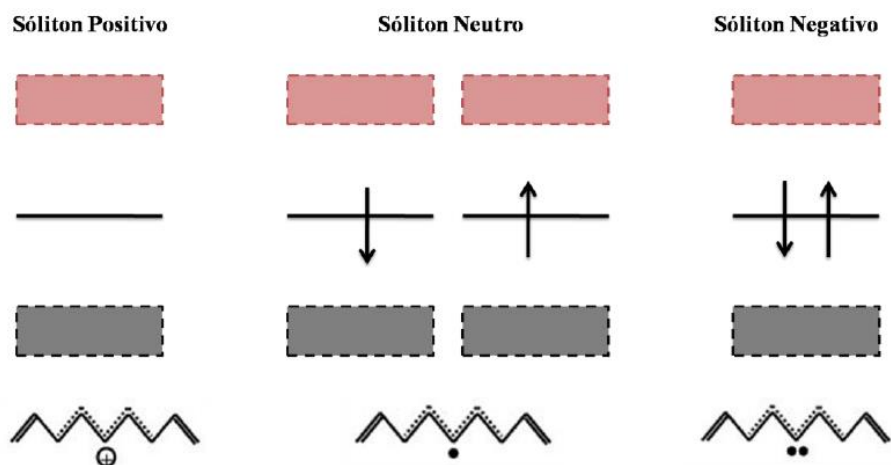


Figura 10 - Diagrama de energia para o sóliton positivo com carga (+e) e spin (0), para o sóliton neutro com carga (0) e spin ($\pm 1/2$) e para o sóliton negativo com carga (-e) e spin (0).

Como possível consequência, a formação de defeito na estrutura acontece aos pares, onde cada defeito abre um novo estado de energia no interior do *gap*, dessa forma a combinação dos dois estados resulta em um estado ligante e um antiligante separados igualmente no meio do *bandgap* energético [36]. Para uma carga inserida (dopagem)

tem-se como resultado a formação de um pólaron, e quando estes pólaron são carregados positivamente obtém-se os pólarons positivos (p^+), e para o caso negativo a formação de pólarons negativos (p^-), como pode-se ser observado sua ilustração na **Figura 11** a seguir.

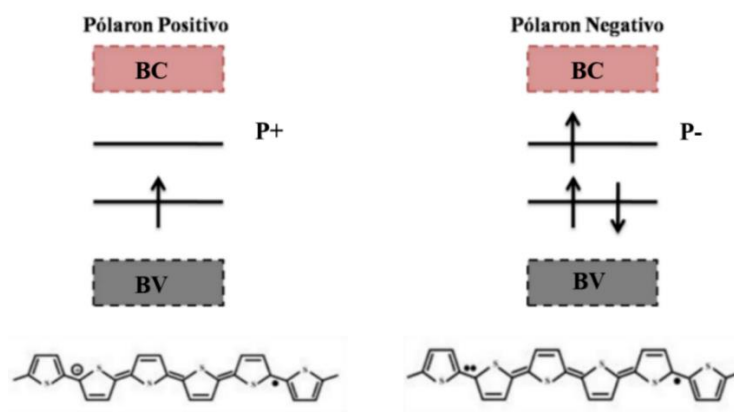


Figura 11 - Diagramas de energia para o pólaron positivo de carga (e) e spin ($1/2$) e pólaron negativo com carga ($-e$) e spin ($1/2$).

Caso uma segunda carga é adicionada ou removida, fica mais favorável a formação de um defeito com spin eletrônico nulo chamado bipolaron, ou seja, a união de dois pólarons, onde estes possuem dois níveis de energia associados ao defeito no *band gap* [37], porém possuem um nível energético mais estreito na região intermediária do *bandgap*. Pode-se associar o bipolaron como um par de sólitons carregados, com carga $\pm 2e$ e valor de spin igual a zero (**Figura 12**).

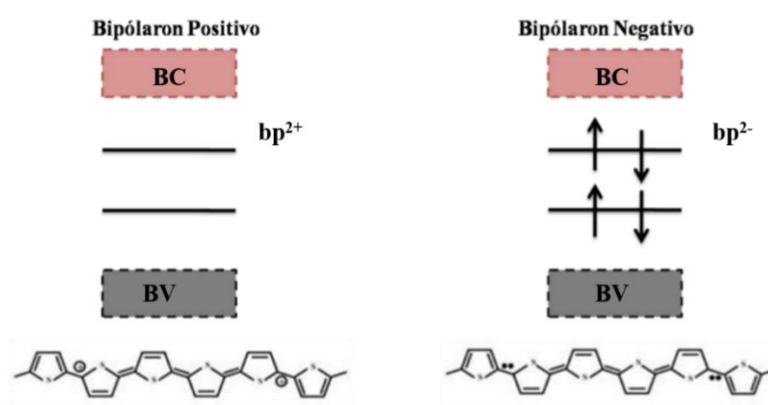


Figura 12 - Diagramas de energia para o bipolaron positivo com carga ($2e$) e spin (0) e bipolaron negativo com carga ($-2e$) e spin (0).

A condutividade nos polímeros conjugados acontece devido ao movimento de seus portadores de carga através de sua cadeia conjugada. Entretanto deve-se levar em

consideração também fatores como o *hooping* eletrônico no polímero. Além do mais a existência de pólarons com sinais opostos podem formar uma nova estrutura neutra chamada éxciton, que possui cargas unidas através de interação columbiana podendo também ser resultado da interação de um pólaron elétron com um pólaron buraco. Sendo-o uma quase partícula eletricamente neutra, e após sua formação acontece um processo de desequilíbrio com uma relaxação na estrutura geométrica do material e uma nova distribuição de sua densidade eletrônica [38].

CAPÍTULO 2 – DISPOSITIVOS ORGÂNICOS FOTOVOLTAICOS

Desde os primórdios da história, a humanidade busca por novas fontes de energia, onde foi utilizado a luz solar ou o próprio fogo para aquecer e iluminar, até os combustíveis fósseis durante a industrialização do mundo moderno. Desenvolvimento que acabou levando a humanidade a uma alta dependência dos recursos naturais do planeta para gerar energia e suprir o desenvolvimento tecnológico de todo um século até os dias de hoje.

Porém, o uso desenfreado destes recursos possui um lado negativo de peso igual ou maior se equiparado ao benefício da energia elétrica, onde estes malefícios já puderam ser sentidos a algumas décadas. Com o aumento da emissão de CO₂ no último século, as Nações Unidas fizeram uma estimativa sobre as mudanças climáticas, com temperaturas médias aumentando de 1,1 a 6,4 C° até o fim do século, além de que a busca por fontes energéticas aumentará em torno de 56% de 2010 a 2040 [39].

Fato que motiva a necessidade de fontes mais limpas, onde uma alternativa seria o investimento em dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs), produzidos com material degradável, diminuindo o impacto ambiental durante seu processamento.

Nos últimos anos pode-se verificar um grande progresso da energia fotovoltaica orgânica, no qual se apresentaram dispositivos com eficiência de conversão solar em elétrica de 10 a mais de 13%, onde o principal obstáculo para a comercialização destes OPVs é alcançar eficácia de 15%, além de superar problemas tecnológicos devido a degradação do material orgânico utilizado. Na **Figura 13** pode-se observar a evolução dos dispositivos fotovoltaicos e suas tecnologias empregadas.

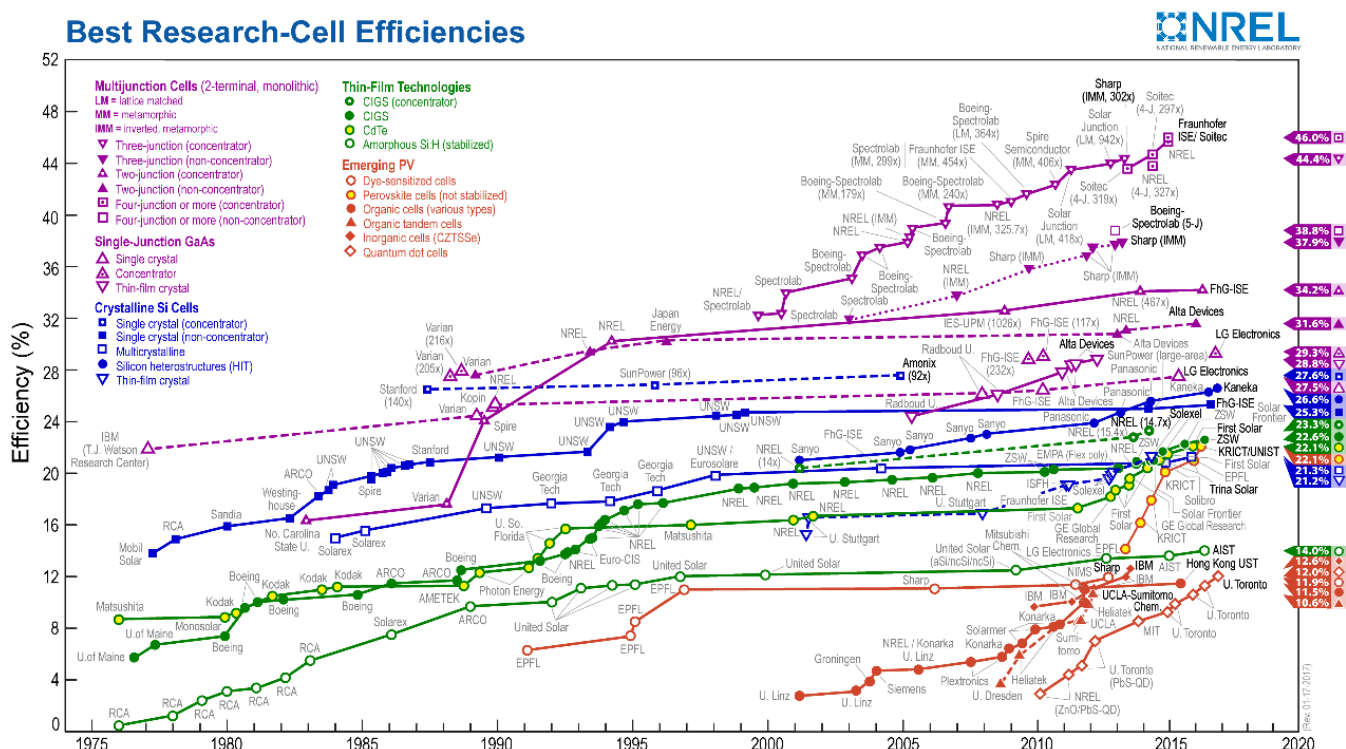


Figura 13 - Desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos em um período de quarenta anos e os valores de eficiência alcançados assim como os responsáveis pela sua tecnologia apresentada. [40].

A tecnologia com base em polímeros orgânicos utilizada em OPVs “*Organic Photovoltaic Device*” (dispositivo orgânico fotovoltaico) é uma aplicação muito utilizada para estes tipos de materiais, além de ser uma alternativa para substituir as propriedades do Silício. Sejam propriedades mecânicas ou questões econômicas, que proporcione uma certa vantagem com seu domínio tecnológico, isto se não considerarmos fatores como altas performances e a vida útil destes materiais.

Em células fotovoltaicas inorgânicas, as cargas livres são geradas após a absorção de luz, enquanto que a absorção de luz em materiais orgânicos resulta na produção de um estado excitado móvel que tem a habilidade de dissociar-se em cargas livres, onde a força de dissociação dos éxcitons supera o valor da interação de Coulomb, que liga o par elétron/buraco [39].

No decorrer da história acerca dos (OPVs), os estudos visaram explorar suas características vantajosas e ao mesmo tempo tentar superar problemas intrinsecamente relacionados a sua utilização, como a baixa condutividade elétrica, baixa estabilidade ambiente e a presença de impurezas.

Pode-se associar a estrutura de um OPV simples da primeira geração a um díodo emissor de luz orgânico (OLED), onde a estrutura basicamente é uma camada orgânica localizada entre um cátodo metálico e um ânodo condutor transparente, onde na maioria das estruturas o ânodo é o óxido de índio dopado com estanho (ITO) depositado em substrato de vidro, onde a luz ilumina a camada ativa do ITO, e uma fotocorrente é gerada e medida entre o ITO e o cátodo metálico, normalmente de metais como o Alumínio ou Cálcio [41]. Estes dispositivos não apresentam grande eficiência, pois a geração de campo elétrico entre dois eletrodos diferentes dificilmente é alta o suficiente para complementar e dissociar as ligações e a formação de pólarons e éxcitons fotogerados, além do que, a dissociação dos éxcitons pelo campo elétrico externo acaba por recombinar antes de atingirem seus respectivos eletrodos.

Uma segunda geração de dispositivos OPVs, foi apresentada pelo pesquisador C. Tang em 1986 [42], com uma célula bicamada, apresentando o conceito de heterojunção doador-aceitador, e uma eficiência surpreendente de 1%. Se tratava de um dispositivo OPV bicamada com materiais de diferentes valores de função trabalho (em estrutura heterojunção planar) (**Figura 14 a)**) aumenta a eficiência da célula [43].

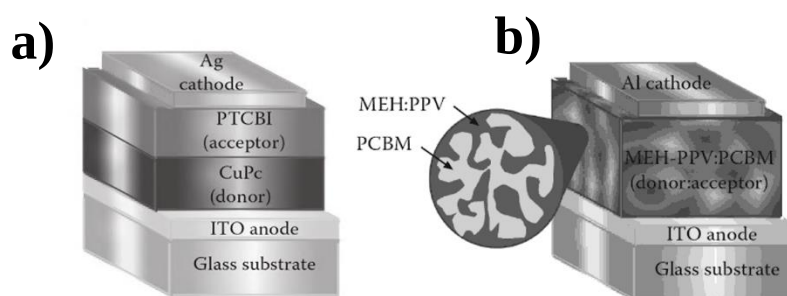


Figura 14 - Estrutura de dispositivo do tipo, **a)** heterojunção planar (C. Tang 1986), **b)** heterojunção de volume (A. J. Heeger 1995)

Em uma heterojunção de volume (**Figura 14 b)**), a interface composta por material orgânico doador-aceitador tende a dissociar éxcitons de modo mais eficiente do que em interfaces compostas por orgânicos/metais, onde cargas dissociadas se deslocam da sua camada (pólaron positivo pela camada doadora e pólaron negativo pela camada aceitadora) [44], guiada por campo elétrico interno até o seu eletrodo,

representado na **Figura 15**. Existe outro modelo de estrutura baseada por uma mistura na solução do material, mistura composta por doador e aceitador, onde se obtém uma área de contato que favorece a dissociação dos éxcitons, pois os portadores gerados através desta estrutura são fotogerados através de todo volume do dispositivo, denominado heterojunção volumétrica [44].

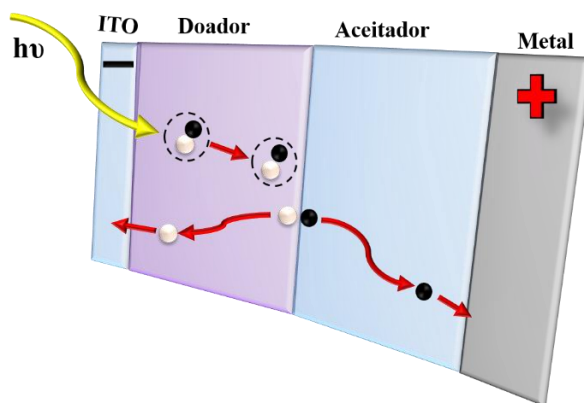


Figura 15 - Diagrama de heterojunção bicamada de dispositivo, representando uma dissociação do éxciton e a coleta pelos eletrodos.

2.1 - Radiação Solar espectral

O espectro solar referencial foi obtido pelo comprimento do caminho óptico através da atmosfera terrestre, por meio de uma relação entre o comprimento do caminho vertical para cima (Zênite). Determinado por meio da massa de ar ou “*Air Mass*” (AM), geralmente utilizado para medidas e caracterizações da eficiência e desempenho de células solares sob iluminação controlada, sendo este padrão como AM 1.5, determinado pela Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM), para se avaliar dispositivos fotovoltaicos em relação ao desempenho medido sob diferentes fontes naturais e artificiais de luz com várias distribuições espectrais [45].

O espectro padrão para aplicações espaciais (ASTM E-490), é utilizado como AM 0, onde possui uma potência de 1353 W/m^2 . E os dois padrões definidos e utilizados no planeta (ASTM G-173-03), são os padrões com espectros AM 1.5 Global projetado para placas planas com uma potência incidente de 1000 W/m^2 , e AM 1.5 Direto com uma densidade de potência de aproximadamente $768,3 \text{ W/m}^2$. Os espectros estão representados graficamente na **Figura 16** [46].

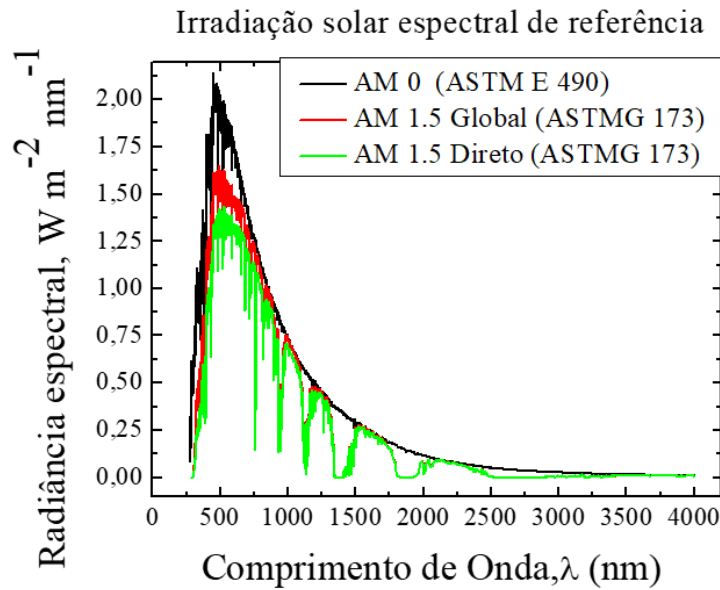


Figura 16 - Gráfico representativo da radiação solar espectral [46].

2.2 - Caracterização elétrica em dispositivos orgânicos fotovoltaicos

Dispositivos fotovoltaicos podem ser comparados a outros dispositivos semelhantes, como por exemplo um diodo de junção PN, onde uma relação entre a corrente e a tensão de um diodo ideal pode ser expressa através da **Equação 1**, que relaciona o valor da densidade de corrente total menos a densidade de corrente fotogerada no dispositivo.

$$J(V) = J_0(e^{qV/kT} - 1) - J_{ph} \quad (1)$$

Onde, J (densidade de corrente gerada pela incidência de luz) que é a fotocorrente. J_0 (densidade de corrente de saturação inversa), q (carga elétrica fundamental), k a constante de *Boltzman* e T a temperatura. E o valor subtraído da fotocorrente é devido ao fato de que ela é oposta a corrente dos portadores injetados pelos contatos. Quando a medida no dispositivo é realizada no escuro, o valor de J_{ph} apresenta valores nulos onde a curva por ele representada é a curva de corrente de escuro, corrente esta que circula no sentido inverso da ocorrente quando o dispositivo está em polarização direta.

A resposta elétrica obtida para cada dispositivo fotovoltaico é obtida através das curvas de densidade de corrente versus tensão (J vs V), onde a **Figura 17** ilustra as curvas de escuro e sob iluminação ideal do dispositivo. Onde através destas informações pode-se identificar alguns parâmetros relacionados aos OPVs, tais como a corrente de curto circuito J_{sc} ($V=0$) e a tensão de circuito aberto V_{oc} ($I=0$), [43].

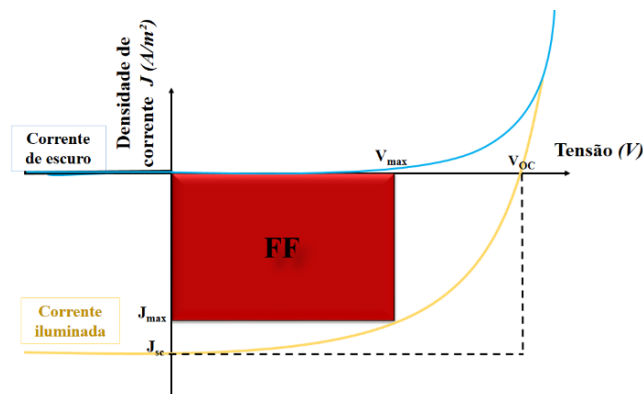


Figura 17 - Curva característica J vs V sob iluminação e no escuro para um dispositivo fotovoltaico.

Para um caso ideal a curva de escuro é similar à de um diodo, que retifica a corrente elétrica, permitindo sua passagem em único sentido, ou seja, polariza para frente. A tensão de circuito aberto (V_{OC}) está representada na curva sob iluminação, e a densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}) na curva iluminada, onde o valor de V_{OC} é determinado principalmente pela diferença de energia entre o HOMO (doador de elétrons) e o LUMO (aceitador de elétrons), além do que o valor de V_{OC} também pode variar em função de outros parâmetros, como por exemplo a temperatura.

Para podermos determinar o quanto de energia elétrica uma célula fotovoltaica pode gerar, pode-se utilizar a relação entre a potência máxima do dispositivo e a densidade de corrente e tensão em seu ponto de potência máxima (J_{SC} e V_{OC}). Estes valores representados na curva podem ser utilizados em uma equação que nos permite realizar uma comparação de (J vs V) em um dispositivo retificador real. Pode-se determinar o fator de preenchimento “*Fill factor*” (FF) (área representada pelo retângulo vermelho da **Figura 17** realizando o cálculo utilizando as dimensões de J_{max} e V_{max} (dimensões do retângulo), que definem o FF como uma relação entre a potência máxima extraída do dispositivo e a potência máxima teórica expressa na (Equação 2).

$$FF = \frac{J_{max} V_{max}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (2)$$

V_{max} e J_{max} representam a tensão ou corrente no ponto de potência máxima. E com o valor do FF , permite-se extrair informações a respeito da qualidade de extração de carga no dispositivo e o transporte de cargas através de cada camada. Em outras

palavras, o FF representa a qualidade global do díodo como um dispositivo, determinado por processos intrínsecos como as perdas de recombinação, e a formação de cargas espaciais devido ao desequilíbrio no transporte.

A eficiência final de um dispositivo fotovoltaico (η), é definida como o valor de potência máxima gerada pelo dispositivo fotovoltaico dividido pela potência da luz incidente, expressa pela (**Equação 3**).

$$\eta = \frac{P_{saída}}{P_{in}} = \frac{FF V_{oc} J_{sc}}{P_{in}} \quad (3)$$

Onde, P_{in} refere-se à potência luminosa incidente, (em W/m^2) multiplicada pela área da célula solar (em m^2) e que normalmente é padronizada.

Alguns outros fatores que podem alterar a eficiência da célula seriam a eficiência quântica, quem leva em consideração a quantidade de pares elétrons buracos gerados para cada fóton incidente no dispositivo para o comprimento de onda utilizado [47].

CAPÍTULO 3 – FILMES FINOS DE LANGMUIR

A história de filmes finos formados em uma superfície aquosa surgiu em meados do século XII, no Japão com a técnica de Sumi Nagashi, técnica que fazia uso de um recipiente contendo água, e nesta superfície aquosa eram realizadas pinturas com tintas à base de óleo, de modo que a imagem feita pelo artista se mantinha na superfície e poderia ser transferida para uma superfície sólida quando imersa nessa pintura sobre a água. Esta técnica foi utilizada sobretudo no design de capa de livros, e que acabou se difundindo nos séculos seguintes para o resto do mundo. Atualmente no século XXI uma versão da antiga técnica japonesa é conhecida como “pintura hidrográfica” que é amplamente utilizada para customização de peças através da imersão no “adesivo sobre a água”.

Para questões científicas ainda no século XVIII, *Benjamin Franklin* deu início aos estudos sobre monocamadas aquosas, estudando os efeitos do óleo espalhado sobre rios e lagos, no qual um efeito de calmaria das ondas era observado. Estudo este que foi complementado pelo Lorde *Rayleigh*, que estudando mais a fundo os efeitos destas finas camadas de óleo, estimou pela primeira vez a espessura de uma película sobre a água, com espessura em torno de 1,63 nm como foi publicado em 1890 [48].

Trabalhos estes que serviram de inspiração para uma Senhorita alemã chamada *Agnes Pockels*, a estudar na pia de sua cozinha o fenômeno de tensão superficial. Com o auxílio de seu irmão que era professor na Universidade de *Göttingen* na Alemanha, ela possuía acesso a textos e artigos científicos, que lhe permitiu formular seu conhecimento, e construir um aparato que utilizava uma calha de lata, com uma tira móvel de estanho em cima, onde ela enchia a calha com água e impurezas, e ao mover a partição ela poderia medir as diferenças de tensão superficial entre a água e as impurezas.

Os resultados observados e suas conclusões foram redigidas e enviadas ao Lord *Rayleigh*, que se viu diante de uma descoberta incrível para a época, que impressionou Lord *Rayleigh*, onde recomendou que o trabalho fosse publicado em uma revista científica “*Nature*” com nome da senhorita *Pockles*.

Publicação que anos depois despertou o interesse de *Irving Langmuir*, onde

investigou mais a fundo sobre o tema, realizando estudos sobre o comportamento de filmes monomoleculares, além de aperfeiçoar a “cuba” criada pela Srta. *Pockles*. Cuba que foi aperfeiçoada através da contribuição de *Katharine Blodgett*, realizando mudanças que agora permitiria se depositar monocamadas formadas em substratos sólidos através da imersão vertical do substrato, técnica que ficou conhecida como técnica de *Langmuir Blodgett* (LB). Uma variação desse processo de deposição surgiria pouco depois com a deposição das monocamadas de forma horizontal ao substrato, desenvolvida por *Vicent Schaefer*, onde o processo seria a técnica de *Langmuir Schaefer* (LS).

Técnicas estas de LB e LS têm se mostrado atualmente bastante promissoras para a produção de filmes finos com relação as demais, oferecendo algumas vantagens como controle de espessura do material, e um ordenamento molecular do filmes finos, onde este controle acarreta em um favorecimento durante a produção de dispositivos optoeletrônicos, em que a organização do material está diretamente ligada a organização molecular do material processado [49].

CAPÍTULO 4 - MATERIAIS

4.1 - Materiais utilizados

Os materiais utilizados neste trabalho foram os polímeros poli[(4,4-bis(2-etilhexil) ciclopenta-[2,1-b:3,4-b']ditiofeno)-2,6-diil-alt-(2,1,3-benzotiadiazol)-4,7-diil], PCPDTBT e o poli[(4,4'-dioctilditieno[3,2-b:2',3'-d]silol-2,6-diil)-alt-(2,1,3-benzotiadiazol)-4,7-diil], PDTSBT; definidos como “*low bandgap*” devido ao seu valor de energia de “*gap*” ser menor que 1,5 eV segundo a literatura [10]. Ambos os polímeros PCPDTBT e PDTSBT (**Figura 18**) foram sintetizados pelos pesquisadores Dra. Maria Luisa Braunger e Dr. *Hussein Awada* respectivamente na *Université de Pau et des Pays de l'Adour* (UPPA - França) sob a orientação da Profa. Christine Dagron-Lartigau, onde detalhes sobre a fabricação destes materiais podem ser vistos nas teses de doutorado referenciadas [43][50].

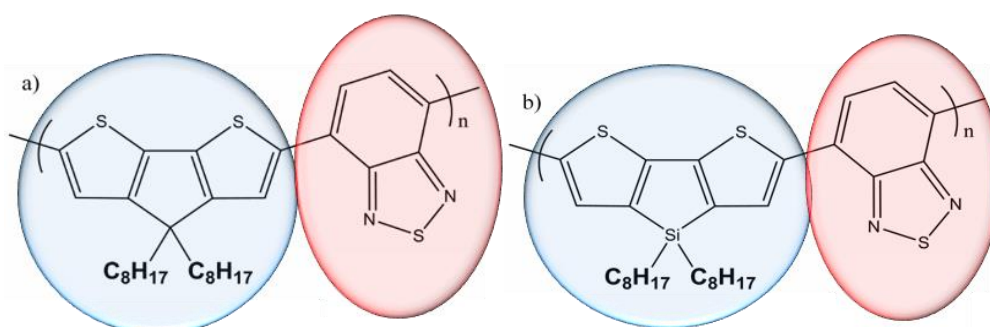


Figura 18 - Estrutura molecular dos polímeros (a) PCPDTBT e (b) PDTSBT

Os polímeros PCPDTBT e PDTSBT, de acordo com a literatura são considerados polímeros orgânicos com baixo valor de *bandgap*, e são sintetizados basicamente da união de dois monômeros, o ciclopentaditiofeno (CPDT) com cadeias laterais ramificadas e o benzotiadiazol (BT). Onde as estruturas dos polímeros da **Figura 18** possuem características interessantes para aplicação em OPVs, possuem uma parte predominante “doadora”(sombra azul) e uma parte da estrutura com característica “aceitadora” (sombra vermelha) [51], [52].

Também foi utilizado o PCBM (ester metílico do ácido butírico Fenil C₆₁) (**Figura 19**), adquirido comercialmente da empresa Merck, em parceria com o Dr. Roger Hiorns da *Université de Pau et des Pays de l'Adour* (UPPA - França).

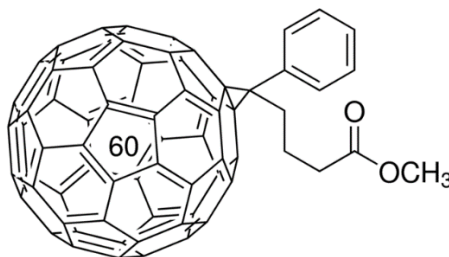


Figura 19 - Estrutura molecular do PCBM.

Foi utilizado o ácido esteárico (SA) “*Stearic Acid*” (**Figura 20**), empregado como auxílio na deposição por Langmuir-Blodgett junto dos polímeros, produto este adquirido comercialmente da *Sigma-Aldrich*.



Figura 20 - Estrutura molecular do ácido esteárico.

Ao final do estudo de caracterização dos filmes finos de PCPDTBT e PDTSTBT, foram fabricados os dispositivos fotovoltaicos. Onde foi utilizado na estrutura da célula OPV o PCBM sobre as camadas dos dois polímeros *low-bandgaps*, depositados como filme fino pela técnica LS.

4.2 - Substratos sólidos e resina epóxi para encapsulamento.

Foram utilizados como substratos sólidos as lâminas de vidro (BK7) para crescimento de camadas na caracterização óptica, e a lâmina de vidro com eletrodos interdigitados na superfície (*Interdigitated Electrodes* ou IDE) para caracterização elétrica. Os eletrodos interdigitados de ouro (IDE-Au) foram fabricados no Laboratório de Microfabricação (LMF) do LNNano/CNPEM (Projeto nº 16557, coordenadora Profa. Dra. Clarissa A. Olivati). Onde apresentam como características: N = 50 dígitos com dimensões de 110 nm de altura (h), 8 mm de comprimento (L) e 100 µm de largura (w), como mostrado genericamente na **Figura 21** (IDE com N = 10).

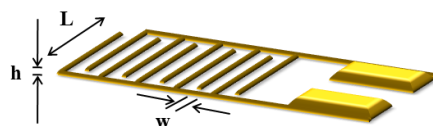


Figura 21 - Representação esquemática de um eletrodo interdigitado com $N = 10$ dígitos, sendo h a altura, L o comprimento e w a largura dos dígitos.

Tanto a lâmina de vidro quanto o IDE necessitaram de limpeza adequada, onde os substratos foram imersos em acetona aquecida por alguns minutos, e em álcool isopropílico aquecido. Após o processo de limpeza as lâminas de vidro passaram por tratamento químico, onde ficaram expostos sob o vapor do hexametildisilazano (HMDS) por 2 dias (48h) para ficarem com sua superfície de deposição hidrofóbica, facilitando a deposição dos filmes finos. O IDE ilustrado na **Figura 21**, foi utilizado para medidas de caracterização elétrica levando em consideração suas dimensões do eletrodo de ouro. Informações detalhadas sobre a fabricação dos eletrodos são encontrada na tese de doutorado de Maria Luisa Braunger [43].

O substrato utilizado como base para o OPV foi o eletrodo de óxido de índio dopado com estanho (ITO), eletrodo semitransparente adquirido comercialmente pela empresa *Ossila* (**Figura 22 a**).

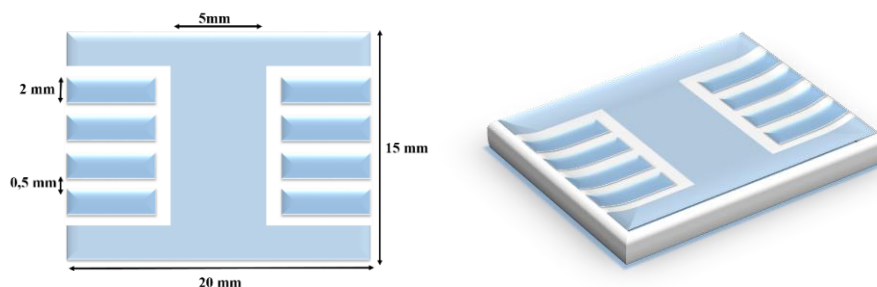


Figura 22 – Substrato sólido utilizando ITO (área azul) como eletrodo transparente, utilizado no trabalho para confecção do OPV.

Para a proteção dos dispositivos foi utilizado uma resina Epóxi de Encapsulamento para Fotovoltaicos e OLEDs E131, adquirido comercialmente da empresa *Ossila*.



Figura 23 - Frasco de resina epóxi utilizada para encapsulamento.

CAPÍTULO 5 - METODOLOGIA

5.1 – FABRICAÇÃO DOS FILMES FINOS

5.1.1 - Técnica de Langmuir e Langmuir Blodgett (LB)

Os filmes finos de Langmuir foram obtidos espalhando-se uma solução contendo um material de caráter anfifílico (cabeça hidrofílica e cauda hidrofóbica) em um solvente volátil sobre uma superfície aquosa

Para isso o material utilizado necessita apresentar parte deste comportamento ideal, e não apresentar solubilidade em água. Alguns destes materiais que se encaixam neste perfil seriam ácidos graxos ou polímeros orgânicos. O ácido esteárico representa este comportamento de molécula anfifílica ideal na formação de um filme de Langmuir. Onde após ser espalhado em uma superfície líquida, a solução contendo moléculas com o comportamento descrito começa a se organizar sobre a subfase conforme os solventes evaporam e a superfície é comprimida.

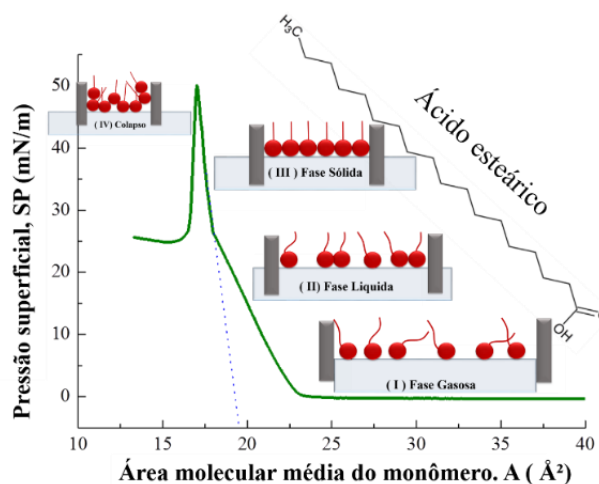


Figura 24 - Isoterma (π -A) da molécula anfifílica ideal obtida para o ácido esteárico, e suas fases de organização.

Para os estudos destes materiais é utilizado uma cuba de Langmuir (**Figura 25**), onde sua parte interna é revestida por teflon (devido às suas características inertes com materiais), permitindo o processo de limpeza da cuba. A parte interna da cuba sobre o teflon geralmente é preenchida com água ultrapura, sendo esta a subfase aquosa em que se espalhou o material anfifílico dissolvido em solvente volátil. Após a evaporação da solução espalhada na superfície aquosa, forma-se monocamadas desorganizadas e

dispersas de material na superfície da água. A etapa seguinte é então a compressão das barreiras laterais da cuba, também constituídas de teflon, de modo a organizar as moléculas aproximando-as entre de si, formando um filme fino organizado na superfície da água. A cuba possui um sensor de pressão superficial que detecta mudanças a cada momento em que o material sofre a compressão, permitindo-nos então o controlar através de um software no computador parâmetros como a velocidade de deposição e das barreiras, permitindo então o controle da monocamada formada.



Figura 25 - Deposição em uma cuba de Langmuir modelo KSV 5000.

Durante a compressão do material na cuba de Langmuir, pode-se obter algumas fases análogas a termodinâmica, que indicam o estado de organização do material, sendo elas: (I) fase gasosa, onde as moléculas apresentam um grande espaçamento e não interagem entre si; (II) fase líquida, onde as moléculas já apresentam uma maior proximidade, com algumas interações entre si sendo realizadas, e (III) a fase sólida ou condensada, onde as moléculas estão com espaçamento mínimo entre si e assim ligadas formando uma película monomolecular, sendo este o filmes de Langmuir. Na pressão superficial em que o material atinge sua fase sólida é possível determinar a área por molécula do material estudado, onde por exemplo, uma isoterma de compressão da molécula de ácido esteárico obtida em temperatura de 23°C exibe um valor de área média em torno de $19\text{\AA}^2$, como representado na **Figura 24**; [53]. Pode-se utilizar assim o gráfico de isoterma traçando uma linha tangente ao ponto da fase sólida, sendo este o estado e a pressão em que o filme de Langmuir é transferido para um substrato sólido, onde o substrato imerso verticalmente a fim de receber a monocamada é denominado por técnica de Langmuir Blodgett (LB) (**Figura 26**).

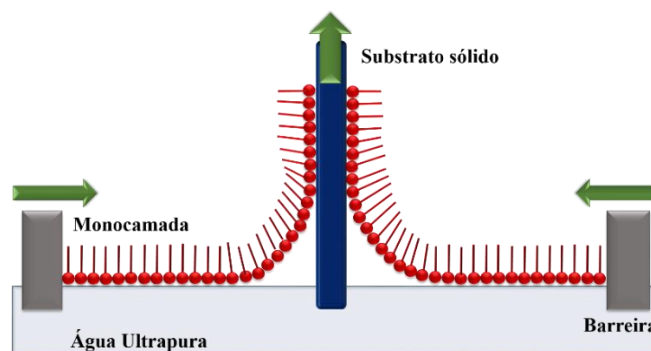


Figura 26 - Técnica de deposição por Langmuir-Blodgett (LB) para moléculas anfifílicas.

Quando um filme de Langmuir formado é comprimido além de sua fase sólida, pode ocorrer das moléculas se aglomerarem uma em cima das outras, causando o chamado “colapso” do filme de Langmuir (**Figura 24**), e provavelmente deixando de ser uma monocamada completamente organizada [54].

O estudo realizado neste trabalho utilizou-se uma cuba de Langmuir modelo KSV-5000 (**Figura 25**), onde antes de dar início a qualquer processo de compressão de material na cuba se realizou uma limpeza na cuba de teflon, utilizando o clorofórmio embebido em lenços para remover qualquer resquício de impureza em seu interior após a drenagem da subfase de água ultrapura Mili-Q, proveniente do equipamento *Milipore* com resistividade de 18,2 M Ω . cm.

As soluções preparadas para serem espalhadas com polímero e/ou com ácido esteárico são espalhadas na subfase de água ultrapura, utilizando uma microseringa (*Hamilton*), limpa de possíveis impurezas com clorofórmio, onde a solução foi espalhada de maneira lenta de modo a se evitar uma variação brusca da pressão superficial e a precipitação da solução no fundo da subfase aquosa. Foi utilizado um tempo de espera médio de 15 minutos para evaporar o solvente utilizado em solução (clorofórmio) antes de se iniciar a compressão das barreiras laterais da Cuba, comprimidas com velocidade de 10 mm por minuto, velocidade esta que pode ser alterada conforme necessidade.

Os polímeros PCPDTBT e PDTSBT tiveram suas proporções molares misturadas com o ácido esteárico, a fim de se encontrar uma melhor proporção para deposição LB [33], [55]. Utilizando assim SA:PCPDTBT em proporções de 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1 (mmol) e do polímero puro preparado com concentração de 0,2 mg/ml. Para o polímero

PDTSBT foram preparadas proporções entre o SA:PDTSBT em proporções de 2:1(mmol) e puro de concentração da solução de 0,2 mg/ml, utilizando clorofórmio como solvente destes solutos, de modo a avaliar a influência do SA na qualidade dos filmes de Langmuir, e permitir a deposição destes polímeros por LB, onde não foi possível depositar filmes finos por LB puro utilizando qualquer um dos dois polímeros.

5.1.2 - Langmuir Schaefer (LS)

O processo de limpeza, estudo e deposição é análogo ao realizado com a modalidade do filme LB, onde o filme de *Langmuir Schaefer* (LS) é caracterizado como uma ou mais monocamadas depositadas através de um contato horizontal no substrato sólido [56]. Para se garantir uma melhor deposição da camada nanoestruturada, visto que o processo é manual, o substrato é imerso e retirado horizontalmente na monocamada formada na cuba (**Figura 25**), enquanto o sensor registra a variação de tensão superficial em que se encontra a monocamada. Este processo é realizado de maneira lenta e cuidadosa para alterar o menos possível a pressão de superfície em que o material se encontra. A **Figura 27**, representa uma subfase organizada de um material rígido após uma camada retirada por LS.

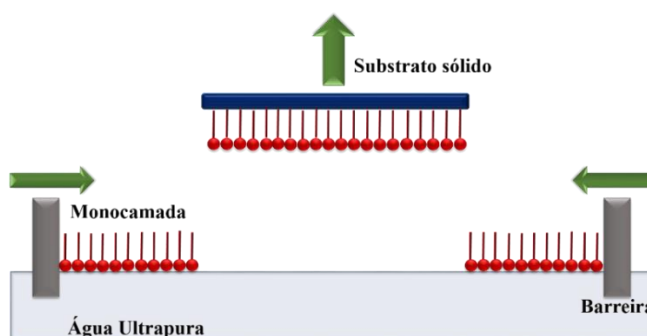


Figura 27 - Técnica de deposição Langmuir-Schaefer (LS) para moléculas anfifílicas.

5.1.3 - *Spin – coating*

Foi utilizado o PEDOT:PSS (*Sigma-Aldrich*) como camada na estrutura do dispositivo OPV. Onde foi utilizado o substrato revestido de ITO semitransparente (**Figura 22**), devidamente limpo pelo mesmo processo que o vidro BK7. Sobre a camada do polímero, o PEDOT:PSS foi depositado por centrifugação utilizando um *Spinner*, a uma rotação de 3000 rpm durante 1 minuto. Este aparato estava contido dentro de uma

Glove Box Mbraun, 200B (23°C em atmosfera inerte de N₂) durante o processo.



Figura 28 - Equipamento Glove Box Mbraun, 200B.

A camada de PEDOT:PSS foi depositada sobre a camada do material polimérico já depositado no eletrodo pela técnica de Langmuir, agindo como a camada aceitadora do OPV, caracterizando a estrutura como uma heterojunção planar [42]. Em seguida o dispositivo foi submetido a tratamento térmico (*annealing*), onde após a camada de PEDOT:PSS a amostra ficou sob um agitador magnético aquecido a 130°C durante 10 minutos, para garantir a remoção de partículas de água, e após o procedimento foi mantido na *Glove box* (**Figura 28**) até a próxima etapa para a construção do dispositivo [57]–[59]. Os resultados obtidos com o PEDOT:PSS estão anexados no **APÊNDICE**.

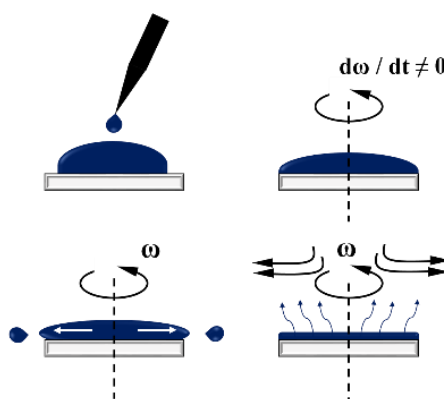


Figura 29 - Esquematização da formação do filme pela centrifugação da técnica Spin-coating.

5.1.3 - Deposição física a vapor

A técnica de deposição física a vapor (*physical vapor deposition* ou *PVD*) nos permite depositar camadas finas de materiais orgânicos ou metálicos em escalas nanométricas de espessura, onde o processo PVD basicamente consiste em três etapas

fundamentais, sejam elas; a vaporização do material sólido em uma região de vácuo e alta temperatura, até o transporte deste vapor de material (em atmosfera de vácuo) até a superfície do substrato sólido, condensando-se, e formando finas camadas; camadas estas que podem ser estimadas através de uma balança (geralmente de quartzo) dentro da campanula de vácuo [60].



Figura 30 - Evaporadora Edwards (Auto 306 *Evaporation System*) utilizada para evaporar materiais inorgânicos.

A camada metálica depositada foi o Alumínio, evaporada através da técnica PVD, com uma evaporadora *Edwards (Auto 306 Evaporation System)* (**Figura 30**), sob responsabilidade do prof. Dr. Neri Alves, do departamento de Física da FCT UNESP. A taxa de evaporação foi controlada para se amenizar os primeiros impactos do metal evaporado, impedindo uma possível difusão na camada do dispositivo e ocasionando um curto elétrico da amostra. A fim de completar a estrutura de heterojunção planar do dispositivo OPV, e metal foi depositado sob vácuo ($\sim 10^{-6}$ Torr) formando uma camada de 70 nm de alumínio para o contato superior. O processo de evaporação foi realizado a uma taxa de aproximadamente 0,8 nm/segundo de Alumínio (Al), até os primeiros 20 nm, onde após essa espessura, aumentou-se taxa para aproximadamente 1,5 nm/segundo. Procedimento este necessário para evitar curto circuito da amostra, onde devido a rápida evaporação do metal, uma provável difusão de Al aconteça na camada ativa do dispositivo [61].

5.1.4 - Encapsulamento do dispositivo orgânico fotovoltaico

Utiliza-se a técnica de encapsulamento para recobrir e proteger as superfícies ou de fácil interação com o meio exposto. Foi utilizado a resina o Epóxi de encapsulamento para Fotovoltaicos e OLEDs E131 da *Ossila*, material este que pode ser usado como um adesivo para diodos emissores de luz orgânicos e fotovoltaicos orgânicos, e não interagem ou danificam o polímero ou o eletrodo [62].

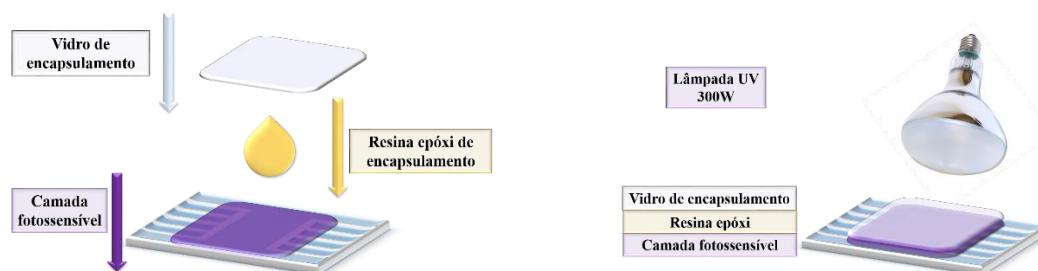


Figura 31 - Esquemática de encapsulamento e cura da resina para selagem do dispositivo orgânico.

O método de encapsulamento basicamente utiliza a resina Epóxi em conjunto de uma lâmina de vidro, que proporciona uma barreira contra penetração de oxigênio e umidade.

Com o auxílio pipeta eletrônica, e pode-se espalhar uma gota de aproximadamente 100 microlitros de resina Epóxi em cima do filme fino no substrato, em seguida com auxílio de uma pinça de inox se depositou uma lâmina de vidro sobre a resina espalhada, fixando a lâmina de vidro, e levando o conjunto sob a iluminação de uma lâmpada Ultravioleta durante um período de 90 segundos para cura do Epóxi e fixação da lâmina de vidro sobre o polímero, selando-o (**Figura 31**). O processo seguinte consistiu em secar a amostra em vácuo por um período de 3 dias, isso para que a medida realizada posteriormente não sofra interação com algum fluído da resina que ainda não esteja seco.

5.2 - CARACTERIZAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS E ELETROQUÍMICAS

5.2.1 - UV-Vis

Os processos de transições eletrônicas que acontecem dentro da faixa do ultravioleta-visível nos permitem obter importantes informações da molécula, informações do quanto a molécula estaria irradiando ou absorvendo o espectro da região em particular. Devido ao objetivo de caracterizar opticamente os filmes finos nanoestruturados depositados e em solução, foi utilizada a técnica de espectroscopia UV-Vis para análise do crescimento das camadas de filmes finos. As medidas de caracterização óptica foram realizadas no espectrofotômetro *Cary 100 UV-Vis* (**Figura 32**), equipamento instalado no departamento de Física da FCT UNESP de Presidente Prudente, tendo como responsável pelo equipamento a Prof. Dra. Clarissa de Almeida Olivati.

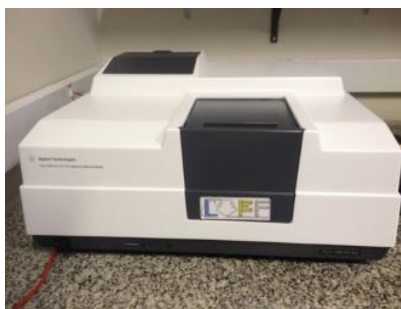


Figura 32 - Espectrofotômetro UV-Vis Cary 100 utilizado para medidas ópticas.

Equipamento este que possui duas lâmpadas que emitem os comprimentos de ondas ultravioleta e visível, e se alternam durante a emissão do espectro na amostra durante a caracterização, com espectro de variação entre 190 a 900 nm, onde um detector atrás da amostra determina a intensidade de espectro absorvido para a faixa de luz incidida na amostra, nos possibilitando determinar o comprimento de onda e a absorção unitária na molécula, e permitindo evidenciar uma melhora na organização devido ao processamento do material utilizado.

5.2.2 Voltametria cíclica

A técnica de voltametria cíclica é amplamente utilizada nas mais diversas áreas da ciência, e possui uma metodologia eletroanalítica, no qual a resposta obtida é dada em

função do potencial elétrico aplicado que gera uma polarização do eletrodo indicador ou de trabalho [63]. O procedimento consiste em detectar uma corrente que surge em um dos eletrodos (eletrodos de trabalho) imerso em solução eletrólito, enquanto este eletrodo sofre uma varredura de potencial elétrica cíclica. O resultado da variação do potencial elétrico aplicado pode ser observado pela excitação no eletrodo de trabalho contra o eletrodo referencial em função do tempo.

Os potenciais de inversão (ponto inicial e final que altera-se a varredura) [64], são os pontos responsáveis pela oxidação e excitação do conjunto medido. Onde a variação da corrente gerada devido a resposta entre eletrodo de trabalho e contra eletrodo, nos dá como resultado um voltamograma cíclico.

A medida eletroquímica de voltametria cíclica foi utilizada para caracterização dos filmes finos dos polímeros PCPDTBT e PDTSBT, sobre um substrato sólido de platina. Utilizou-se neste trabalho um potenciostato PGSTAT 302 N/Autolab para a realização da voltametria cíclica, no qual a célula eletroquímica foi composta por solução de Perclorato de Lítio (LiClO_4) 0,1 mol em Acetonitrila (ACN), utilizando um contra eletrodo de platina, e um eletrodo de prata como referência. Com a realização deste processo para se determinar o HOMO e o LUMO dos filmes finos poliméricos, e seus respectivos diagramas de energia. As medidas foram realizadas com o apoio do prof. Dr. Henrique de Santana da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

5.2.3 - Medidas de espessura utilizando Perfilometria

O perfilômetro é um equipamento utilizado em medidas de caracterização topográfica em amostras, que nos permite observar a rugosidade de superfícies, até visualização de alguns defeitos [65], além de possibilitar estimar espessuras de finas camadas depositadas em substratos sólidos. Normalmente durante as medidas de varredura, utiliza-se uma ponta de diamante para riscar a superfície da amostra, com parâmetros controlados como a velocidade e a força aplicada. Onde o equipamento realiza a medida da altura da superfície durante a varredura da ponta, relacionando com as coordenadas iniciais de altura [66].

As medidas de Perfilometria realizadas neste trabalho para se observar a espessura

das camadas poliméricas orgânicas, foram determinadas pelo Perfilômetro *Veeco Dektak 150*, realizado no Grupo de Polímeros do Instituto de Física de São Carlos (USP – São Carlos- SP), sobre responsabilidade da prof. Dra. Debora T. Balogh, utilizando uma ponta de alumínio, riscando o filme fino até o substrato sólido de vidro.

5.3 – CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS EM CORRENTE CONTÍNUA (DC)

5.3.1 - Medidas de condutividade e fotocondutividade

As medições elétricas em corrente contínua (*Direct Current* ou *DC*) foram realizadas utilizando uma fonte de tensão *Keithley* modelo 238 SMU. Possibilitando por meio das medidas *DC* obter-se a condutividade elétrica dos filmes finos depositados sobre o eletrodo interdigitado (IDE) de ouro **Figura 21**, caracterizando um contato paralelo, onde foram realizadas medidas de corrente por tensão aplicada (*I vs V*), resultando em valores de corrente elétrica para cada valor de tensão entre -10 a 10 V aplicados.

Para análise da efetividade destes filmes como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos, foram realizadas medidas de fotocondutividade nos filmes incidindo luz. Etapa em que as amostras são submetidas a um potencial elétrico fixo de 5V, enquanto são realizadas medidas em função do tempo de exposição a luz utilizando um simulador solar *Oriel VERASOL* (**Figura 34**), com intensidade de iluminação calibrada de 100mW/cm², e ao escuro (*I vs t*) utilizando a fonte *Keithley* modelo 238 SMU (**Figura 33**).



Figura 33 - Fonte de tensão DC utilizada para medida (Keithley modelo 238 SMU).

5.3.2 – Caracterização elétrica do dispositivo orgânico fotovoltaico (OPV).

As investigações realizadas utilizando as diversas caracterizações, elétricas,

ópticas, entre outras são essenciais para análise do material estudado, de modo a avaliar seu potencial tecnológico como camada em um OPV. A estrutura do OPV foi construída por meio de um contato perpendicular, do tipo diodo, resultado da deposição de camadas de filmes finos sob eletrodos semitransparentes de ITO e evaporação de contato metálico, resultando em um dispositivo com estrutura do tipo (Vidro/ITO/Doador/Aceitador/Metal). As medidas elétricas para caracterização foram realizadas utilizando a fonte de corrente contínua (DC), *Keithley* modelo 238 SMU, onde pôde-se avaliar o comportamento do dispositivo durante as curvas de corrente por tensão aplicada (I vs V).

O dispositivo foi submetido a medidas (I vs V) utilizando a fonte DC no escuro e sob iluminação, onde o simulador solar Oriel VERASOL (**Figura 34**) foi utilizado para incidir luz com intensidade de $100\text{mW}/\text{cm}^2$.

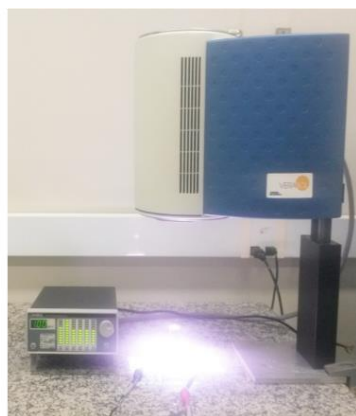


Figura 34 - Equipamento utilizado para realizar medidas elétricas sob iluminação do simulador solar Oriel VERASOL ($100\text{ mW}/\text{cm}^2$ – AM 1.5G).

Os dispositivos foram fabricados utilizando os polímeros com baixo valor de *gap* caracterizados neste trabalho, depositados pela técnica de Langmuir, assim como as camadas de PCBM, resultando em um dispositivo de heterojunção planar entre o ITO e o metal utilizado.

Para as medidas realizadas nos OPVs (montados sobre os substratos de ITO da **Figura 21**), foi utilizado o suporte de amostras da (**Figura 35**), adquirido comercialmente da empresa Ossila.

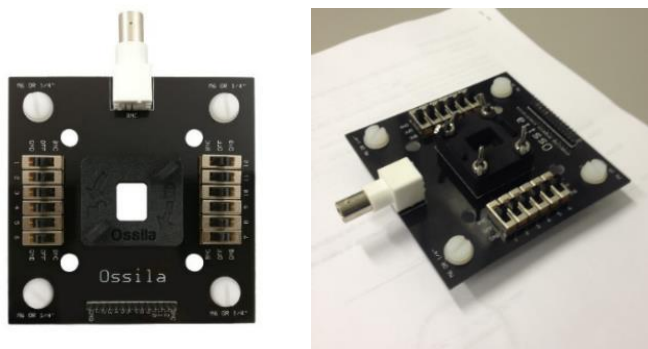


Figura 35 - Porta amostras adquirido da Ossila utilizado para medidas dos dispositivos fotovoltaicos.

As medidas citadas anteriormente para os OPVs, foram realizadas no escuro. E quando realizadas sob iluminação do simulador solar, foi utilizado uma máscara de medidas (**Figura 36**) que delimitava a área de luz incidente sobre a amostra (Máscara obtida comercialmente da Ossila). Permitindo o cálculo da eficiência acerca dos dispositivos fotovoltaicos utilizando para isso, a área ativa de $2,56\text{mm}^2$, área referente ao feixe de luz que atinge a superfície da amostra, como mostrado no esquema da (**Figura 37**)

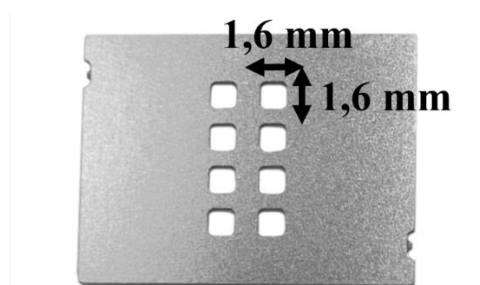


Figura 36 - Máscara metálica para direcionar feixe de luz nos contatos de medidas específicos.

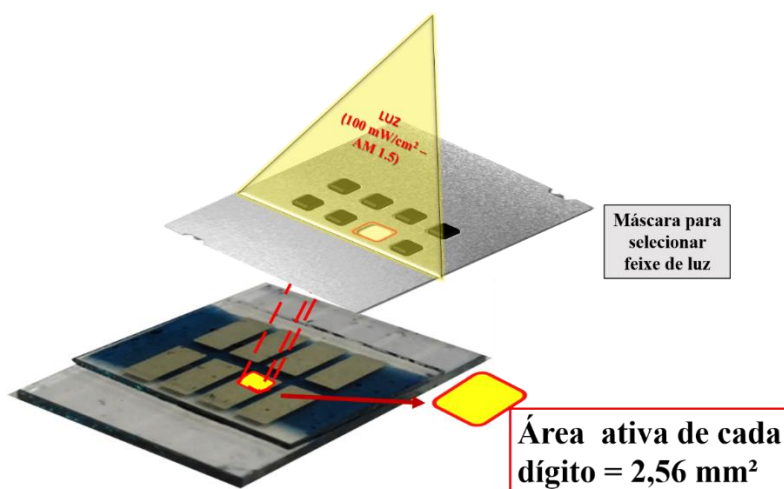


Figura 37 - Área ativa de $2,56\text{mm}^2$, área referente ao feixe de luz que atinge a superfície da amostra.

CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 – FILMES FINOS DE LANGMUIR E ISOTERMAS

6.1.1 - Filmes finos de Langmuir

A técnica de Langmuir proporciona a confecção de filmes finos organizados molecularmente devido aos parâmetros de controle fornecidos, além de se mostrar uma técnica extremamente econômica, permitindo o estudo utilizando pequenas quantidades de materiais [67]. Os polímeros “*low bandgap*” utilizados não se permitiram depositar através de solução pura quando dissolvido em clorofórmio, pois havia a formação de uma monocamada rígida, impossibilitando a deposição do material formado por Langmuir Blodgett (LB), indicando uma característica anfifílica não ideal do material para a técnica LB [68], [69]. Uma alternativa para o fato, foi a utilização da técnica Langmuir Schaefer (LS), que utiliza de uma monocamada rígida depositada com um substrato de forma horizontal, permitindo a deposição da monocamada formada. Uma alternativa para viabilizar a utilização da técnica LB, foi a utilização de um ácido graxo com característica anfifílica ideal, sendo este o ácido esteárico [55], [70].

Assim, neste trabalho foram fabricados filmes LB e LS utilizando os polímeros PCPDTBT e PDTSBT, onde foram solubilizados em clorofórmio, formando uma solução pura de concentração final 0,2 mg/ml, e em forma mista com o ácido esteárico em proporções 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1 mmol para o PCPDTBT. Para o PDTSBT foi preparada uma solução pura de concentração de 0,2 mg/ml, e uma mistura com proporção 2:1 e 4:1 mmol entre ácido esteárico e polímero. Proporções estas realizadas para o PDTSBT devido aos resultados preliminares já obtidos do estudo realizado em um primeiro momento com o PCPDTBT e seus melhores resultados, e um intermediário a fim de se realizar possíveis comparações.

Durante a solubilização dos materiais, foi possível perceber uma maior dificuldade na solubilização do polímero PCPDTBT, que necessitou de (45-60 min) para dissolver, enquanto que o polímero PDTSBT necessitou de (~5 min). Fato este que pode ser atribuído ao processo de síntese realizado, e o procedimento de “lavagem” do material obtido, com a retirada dos monômero e oligômero (moléculas menores) do material

final com diferentes solventes [43], [50]. Nas **Figuras 38 e 39**, pode-se observar os gráficos de isoterma (π -A) dos materiais PCPDTBT e PDTSBT em suas respectivas proporções de preparação.

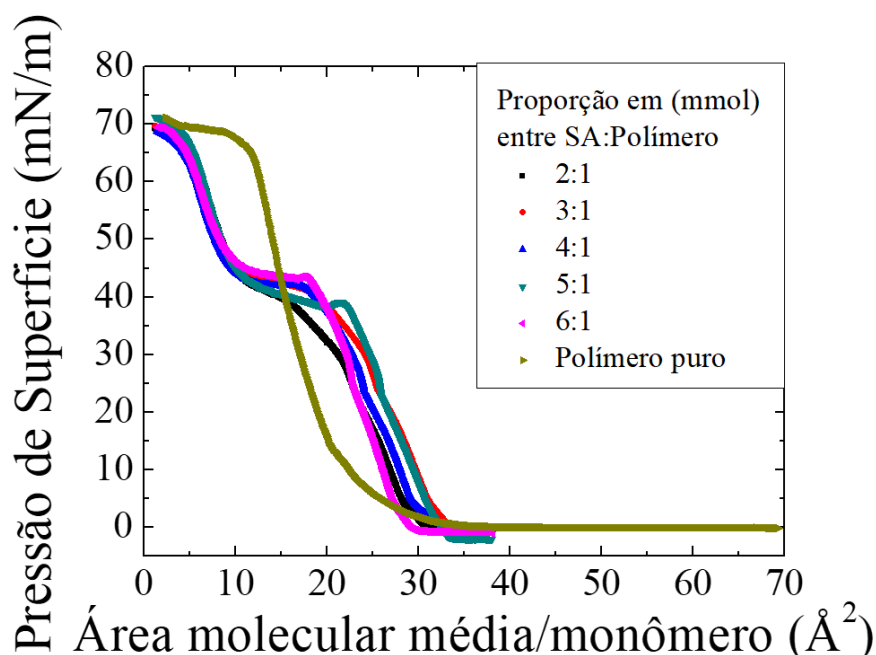


Figura 38 - Isoterma de pressão por área (π -A) do polímero PCPDTBT puro e misto com ácido esteárico.

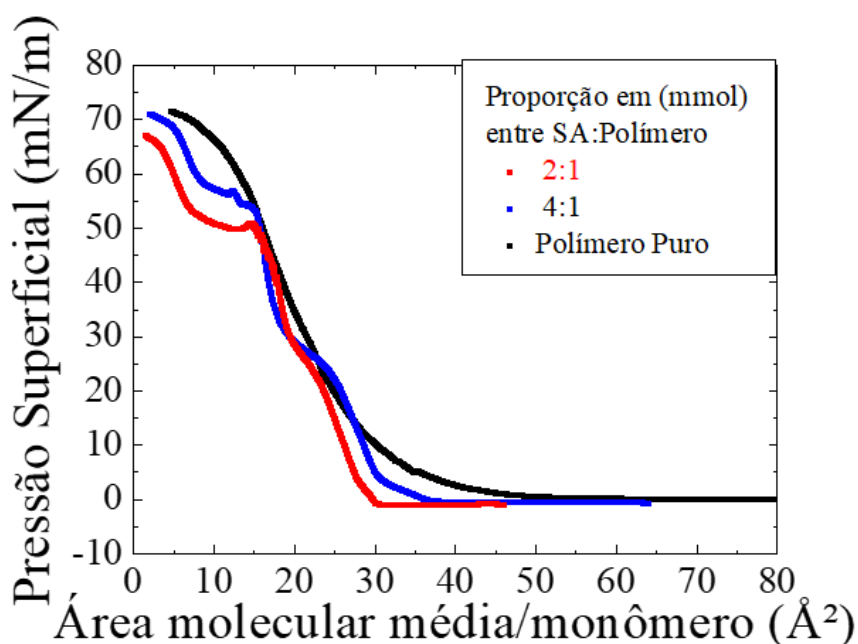


Figura 39 - Isoterma de pressão por área (π -A) do polímero PDTSBT puro e misto com ácido esteárico.

Com as soluções preparadas foi possível realizar as medidas de isoterma de pressão superficial (π -A) dos materiais PCPDTBT e PDTSBT em suas respectivas proporções (**Figuras 38 e 39**). Observando as isotermas (π -A), percebe-se uma dificuldade em

diferenciação das fases de transições, característica de isotermas denominadas isotermas líquido-expandidas [71]. Este efeito pode ser notado para as isotermas (π -A) dos materiais poliméricos puros de concentração (0,2mg/ml), tanto para o PCPDTBT e o PDTSTBT. Já as soluções utilizando a mistura entre polímero e ácido esteárico apresentaram regiões de transições melhores definidas [71] .

Ao se analisar a fase sólida do material formado, ou seja, o ponto de melhor organização das moléculas espalhadas na cuba, para ambos os polímeros em concentração pura (0,2mg/ml), esta pressão ficou em torno de 25 mN/m, com área de monômero de 23,5 e 32,5 Å² para o PCPDTBT e PDTSTBT respectivamente. Onde uma rigidez nas monocamadas a esta pressão superficial (25 mN/m) puderam ser observadas, além da formação de vários agregados na monocamada rígida, impossibilitando dessa forma uma deposição pela técnica LB.

No entanto, com a adição de ácido esteárico na solução, pode-se observar uma diminuição na formação dos agregados com relação a solução pura, além de permitir e melhorar a qualidade de deposição por LB, conforme se aumentava a quantidade da molécula anfifílica ideal na mistura, melhor a qualidade observada em valores da taxa de transferência ($TR = transfer\ ratio$) (**Tabelas 1 e 2**).

A TR é um parâmetro que fornece informações sobre a transferência do filme Langmuir para o substrato sólido, utilizando a relação entre filme que é retirado da superfície aquosa da cuba e transferido para a superfície do substrato. Temos que uma TR ideal apresenta valor igual 1 devido a razão utilizada, o que corresponde a transferência 100% da camada de filme fino [72].

Para ambos os polímeros mistos com ácido esteárico, entre as pressões de 20 e 30 mN/m pode-se observar uma distinção da curva de isoterma (π -A), indicando uma mudança na posição das moléculas quando comprimidas, mudança relacionada a uma provável reorganização do material em sua fase condensada [69].

Tabela 1 - Parâmetros de deposição determinados experimentalmente para os filmes PCPDTBT

puros(LS) e mistos (LB).

PCPDTBT						
Proporção de ácido esteárico: polímero em (mmol)	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1	Polímero puro (c = 0,2mg/ml)
Número de camada	35	51	61	61	61	30
Volume espalhado (μL)	200	175	150	150	125	500
Taxa de Compressão (mm/min)	10	10	10	10	10	10
Pressão de deposição (mN/m)	30	30	30	35	35	25
Velocidade média do dipping mm/min (cima)	9	9	9	9	10	-
Velocidade média do dipping mm/min (baixo)	8	8	8	8	9	-
TR média (baixo)	0,8	0,8	0,8	1	1	-
TR média (cima)	0,8	0,8	0,8	1	1	-

Para o polímero PCPDTBT nota-se este comportamento de aumento na proporção de ácido esteárico, e como consequência é observado uma redução no número de agregados formados. Ainda conforme se aumenta a proporção de ácido esteárico de 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, se observa um aumento da área do monômero para a pressão em estado sólido. No entanto, o valor da área do monômero em estado sólido volta a diminuir para a proporção 6:1, onde a área sólida do monômero a esta proporção possui praticamente a mesma área da solução 2:1. Já a pressão de deposição apresentou aumento conforme se aumentava a quantidade de ácido esteárico a partir das proporções 5:1 e 6:1.

Para o polímero PDTSTBT o comportamento entre proporção e agregados é similar ao PCPDTBT, no entanto, com a adição de ácido esteárico na mistura (proporção 2:1 e 4:1 mmol), se observa áreas e curvas de formatos similares, ocasionando diferentes valores de pressão final.

Assim, os valores observados experimentalmente para a área por molécula do polímero PCPDTBT em seu estado condensado para as proporções com ácido esteárico foram de 30,5, 34,5 33,5 35 e 32,9 Å² para as proporções de 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 e 6:1 (SA/Polímero) em (mmol) respectivamente. Para o polímero PDTSTBT com proporção de ácido esteárico 2:1 e 4:1 foi observado áreas de monômero no estado condensado de 21,6 e 22,8Å² respectivamente, a uma pressão superficial de 40mN/m. Detalhes dos parâmetros de deposição podem ser vistos nas **Tabelas 1 e 2**.

Tabela 2 - Parâmetros de deposição determinados experimentalmente para os filmes PDTSBT puros(LS) e mistos(LB).

PDTSBT			
Proporção de ácido esteárico: polímero em (mmol)	2:1	4:1	Polímero puro (c = 0,2mg/ml)
Número de camada	35	35	35
Volume espalhado (µL)	200	250	500
Taxa de Compressão (mm/min)	10	10	10
Pressão de deposição (mN/m)	40	40	25
Velocidade média do dipping mm/min (cima)	8	9	-
Velocidade média do dipping mm/min (baixo)	8	8	-
TR média (baixo)	0,8	0,8	-
TR média (cima)	0,8	0,9	-

Com relação a pressão de colapso, pode ser observado que as soluções com ácido esteárico apresentam duas áreas de reorganização e colapso, assim, pode-se deduzir que a solução formada entre polímero/ácido esteárico seja imiscível. Pois soluções entre materiais miscíveis apresentam somente um único ponto de colapso na isoterma, sendo este ponto difere do ponto de colapso de qualquer um dos materiais contidos na solução mista. Caso a solução seja imiscível, a isoterma apresenta os pontos de colapso dos materiais contidos na solução mista preparada [73].

Para ambos os polímeros estudados PCPDTBT e PDTSBT, os primeiros colapsos das soluções mistas ocorreram entre os valores de pressão superficial (40 a 50 mN/m). Valores estes que correspondem ao colapso do ácido esteárico puro (~50mN/m).

Um segundo comportamento de colapso observado ocorre em uma pressão superficial próximo de 70mN/m, onde foi obtido valores próximos de 70mN/m correspondem aos valores de colapso observado para os polímeros puros [67].

Após finalizar o estudo das isotermas (π -A) dos materiais, pode-se realizar a deposição das monocamadas pela técnica LB. Porém, devido a rigidez apresentada, que não é uma característica somente destes materiais, o mesmo acontece em politiofenos regiorregulares [74], onde uma alternativa para a deposição foi utilizar a técnica LS, ou adicionar ácido esteárico junto ao polímero, diminuindo a rigidez da monocamada e

permitindo a deposição por LB. Assim, foram depositadas camadas em substratos sólidos, onde estes valores de: número de camadas, pressão de deposição, taxa de transferência, velocidade de compressão das barreiras laterais estão detalhados nas **Tabelas 1 e 2**.

Também foram realizadas isotermas para determinação de pressão de deposição dos filmes finos utilizando o PCBM (**Figura 40**). O estudo foi desenvolvido utilizando solução pura do PCBM ($c = 0,2 \text{ mg/ml}$), que nos permitiu compreender o comportamento deste material em uma cuba de Langmuir, material este amplamente utilizado na literatura como camada em dispositivos fotovoltaicos orgânicos [75]. Como o filme fino de PCBM foi estudado de forma pura, ele apresentou impossibilidade de deposição direta pela técnica de LB, deste modo, foi utilizado a técnica de LS para deposição dos filmes. Detalhes sobre os parâmetros utilizados para análise de deposição do PCBM estão na **Tabela 3**. A uma pressão superficial de 30 mN/m constante na cuba de Langmuir, o material apresentou uma área média de monômero de $22,5 \text{ Å}^2$.

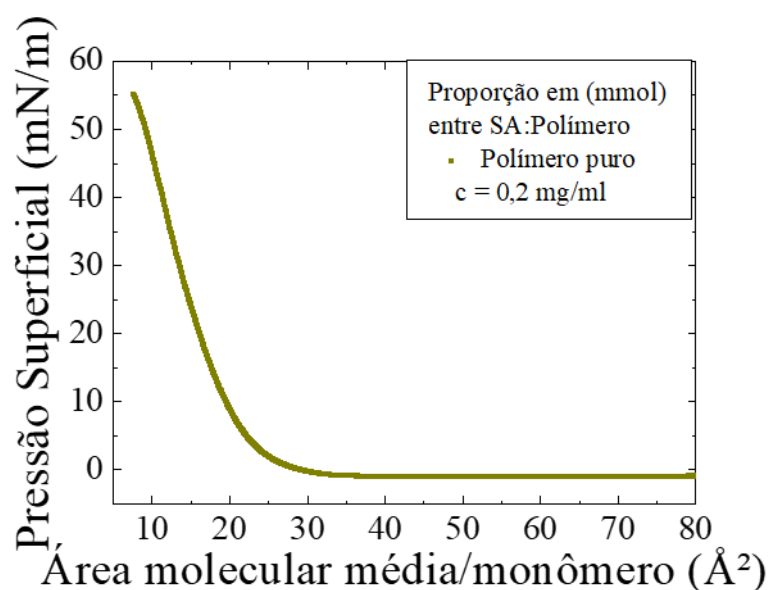


Figura 40 – Isoterma de pressão de superfície do PCBM

Tabela 3 - Parâmetros de deposição determinados para o PCBM puro.

PCBM (Polímero puro depositado por LS)				
Concentração (mg/ml)	Número de camadas	Volume espalhado (μL)	Taxa de Compressão (mm/min)	Pressão de deposição (mN/m)
0,2	25	900	10	30

6.1.2 - Estudo complementar das isoterma de Langmuir

Nos gráficos de isotermas (π -A) já obtidos, os resultados levaram em consideração alguns parâmetros como; a concentração do polímero e do ácido esteárico juntos, assim com a massa de ambos calculada, onde estes valores eram informados ao software da cuba. No entanto alguns trabalhos realizam isotermas informando ao software somente valores referentes ao ácido esteárico, desconsiderando assim a presença dos outros materiais na solução, isso devido ao conhecimento já disseminado do ácido esteárico na literatura. Nas isotermas das **Figuras 41 e 42**, é possível observar o comportamento das curvas mostram as isotermas considerando valores somente do ácido esteárico na solução mista dos materiais utilizados.

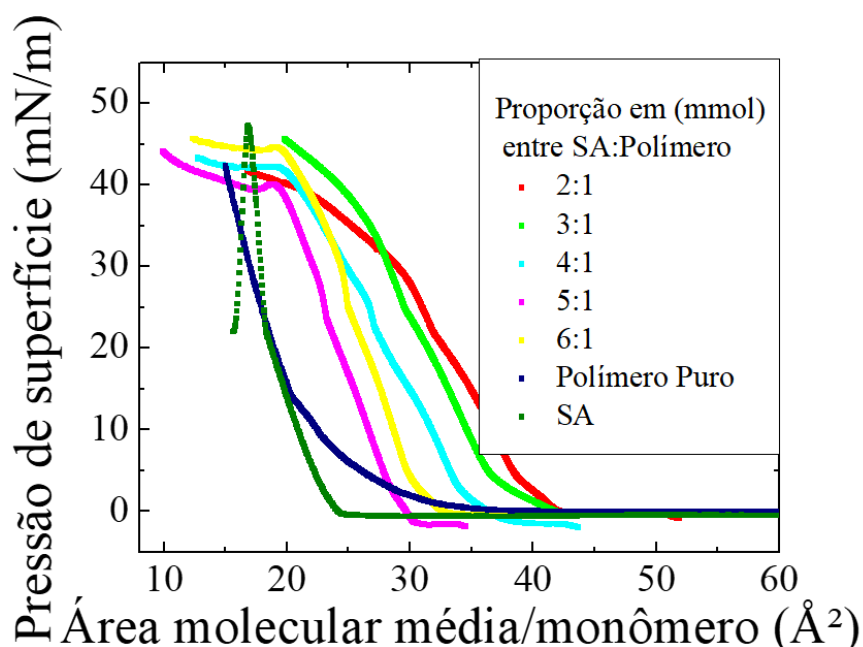


Figura 41 - Isotherma de pressão por área (π -A) do polímero PCPDTBT puro e misto com ácido esteárico com parâmetros modificados.

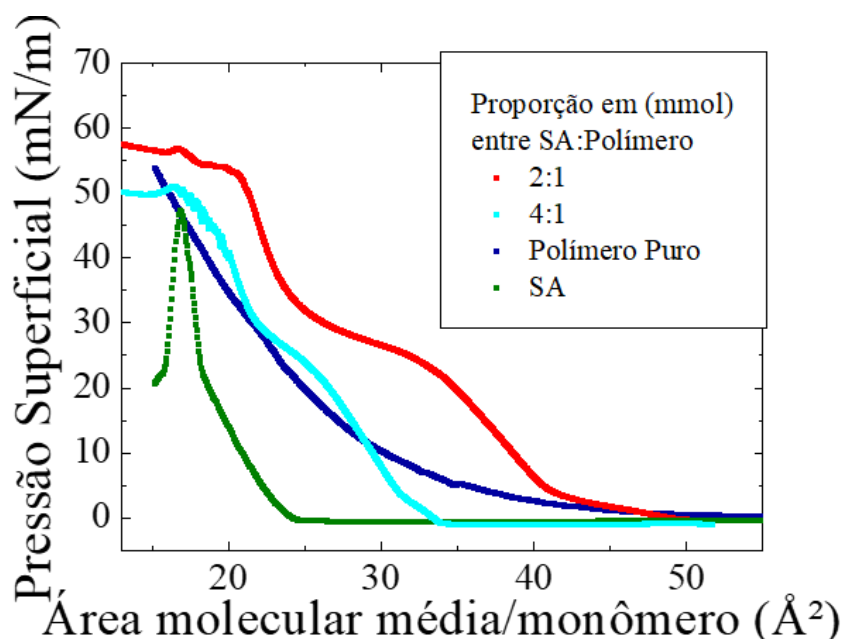


Figura 42 - Isoterma de pressão por área (π -A) do polímero PDTSBT puro e misto com ácido esteárico com parâmetros modificados.

Observando as **Figuras 41 e 42**, através das isotermas (π -A) pode-se notar uma forte influência do ácido esteárico contido na solução. Observamos que quanto maior a porcentagem do ácido graxo utilizado, maior a semelhança do formato da curva do material do monômero com a curva do ácido esteárico puro, além de valores mais próximos da área de monômero do ácido esteárico. Significando uma forte probabilidade de predominância de que o filme Langmuir do ácido esteárico seja formado na interface água-ar [76].

Os valores de área obtidos pelo software na isoterma (π -A) apresentam uma área por molécula na fase condensada de 49,6; 36,7; 35,6; 29,5; 35,8 Å² para as proporções 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1 respectivamente correspondentes ao SA:PCPDTBT, enquanto que para o PDTSBT 2:1 e 4:1 as áreas ficaram em torno de 30,2 e 28,9 Å², demonstrando um aumento da área do monômero quando se tem menos ácido misturado ao polímero., e um afastamento da área, indicando uma provável reorganização entre polímero e ácido esteárico na interface água-ar formada. O comportamento da isoterma com mais ácido se assemelha bastante com a curva de colapso da isoterma de ácido puro, sendo este um forte indício de organização de subfase formada principalmente por estruturas compostas por ácido esteárico [33]

Para a proporção 2:1 do PCPDTBT, é provável que o ácido esteárico não esteja predominante na superfície água-ar, e sim montada sobre a estrutura do polímero, onde a soma da área dos dois monômeros do polímero PCPDTBT mais ácido esteárico ($\sim 19 \text{ \AA}^2$) resultam um valor próximo de $47 \text{ \AA}^2$, valor este próximo observado na isoterma de proporção 2:1 [77].

Conforme se adiciona ácido esteárico na solução, uma maior ocupação de espaço ocorre devido ao aumento de proporção, possibilitando uma área de monômero formada em grande maioria pelo ácido esteárico e ramificações da estrutura do polímero, porém a estrutura do ácido esteárico em maiores proporções possui sempre suas cabeças sendo atraídas para a direção da água de maneira perpendicular.

Para a proporção 6:1, ocorre um comportamento em sentido contrário, onde agora devido a conformação das moléculas, a área do monômero volta a aumentar, uma hipótese seria uma provável ligação e conformação entre as ramificações do polímero e do ácido esteárico.

6.2 - RESULTADOS DAS MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA ÓPTICA, ELETROQUÍMICAS E ESPESSURAS OBTIDAS DOS FILMES FINOS

6.2.1 - Espectroscopia UV-Vis

O processo da eficiência de conversão de dispositivos fotovoltaicos orgânico está diretamente ligado com a absorção dos fótons, e consequentemente a dissociação dos portadores de cargas [51], assim um fator interessante destes polímeros para aplicação em OPVs, seria seu espectro de absorção estar com boa parte no espectro solar. Na **Figura 43** está apresentado o gráfico de espectroscopia UV-Vis de solução do polímero PCPDTBT, onde com base nos valores observados pode-se determinar o quanto a técnica de processamento utilizada foi eficaz, e o quanto os materiais apresentaram melhora em sua organização.

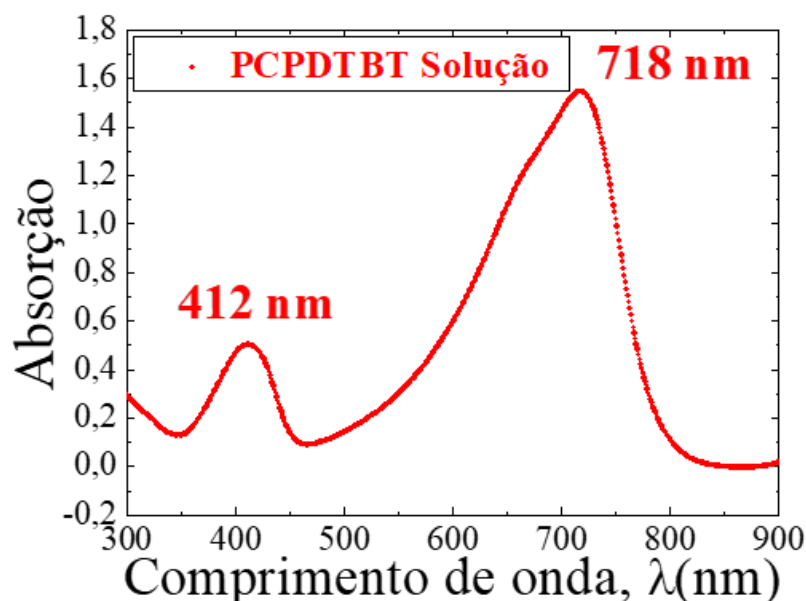


Figura 43 - Absorbância da solução de PCPDTBT puro em Clorofórmio.

Em materiais poliméricos conjugados, a conjugação do material interfere diretamente na energia de transição $\pi \rightarrow \pi^*$, podendo ser observado através da absorção máxima destes materiais [78][79], onde a posição dos picos e bandas (*redshift* ou *blueshift*) podem ser utilizados como uma aproximação para identificar o comportamento da estrutura molecular durante o processo de absorção da luz incidida [80].

Materiais poliméricos conjugados processados por técnicas como Langmuir-Blodgett (Langmuir-Schaefer) na forma de filmes finos, podem apresentar uma melhor organização estrutural, de modo que as cadeias do polímeros por meio da interação dos elétrons π , e devido ao empacotamento do anel aromático na estrutura (conhecido como π - π *stacking*), alterando assim sua energia de transição para um menor valor possível e consequentemente um maior valor de comprimento de onda [78][81].

Na **Figura 44** estão sendo mostradas as curvas de crescimento dos filmes finos utilizando o polímero PCPDTBT, onde foram crescidas camadas em um substrato de vidro hidrofóbico, e realizando medidas de absorção óptica a cada quantidade de camadas depositadas. Iniciando a medida com 1 camada, até valores intermediários de 1, 5, 9, 13 e o número máximo de camadas utilizado durante o decorrer do trabalho.

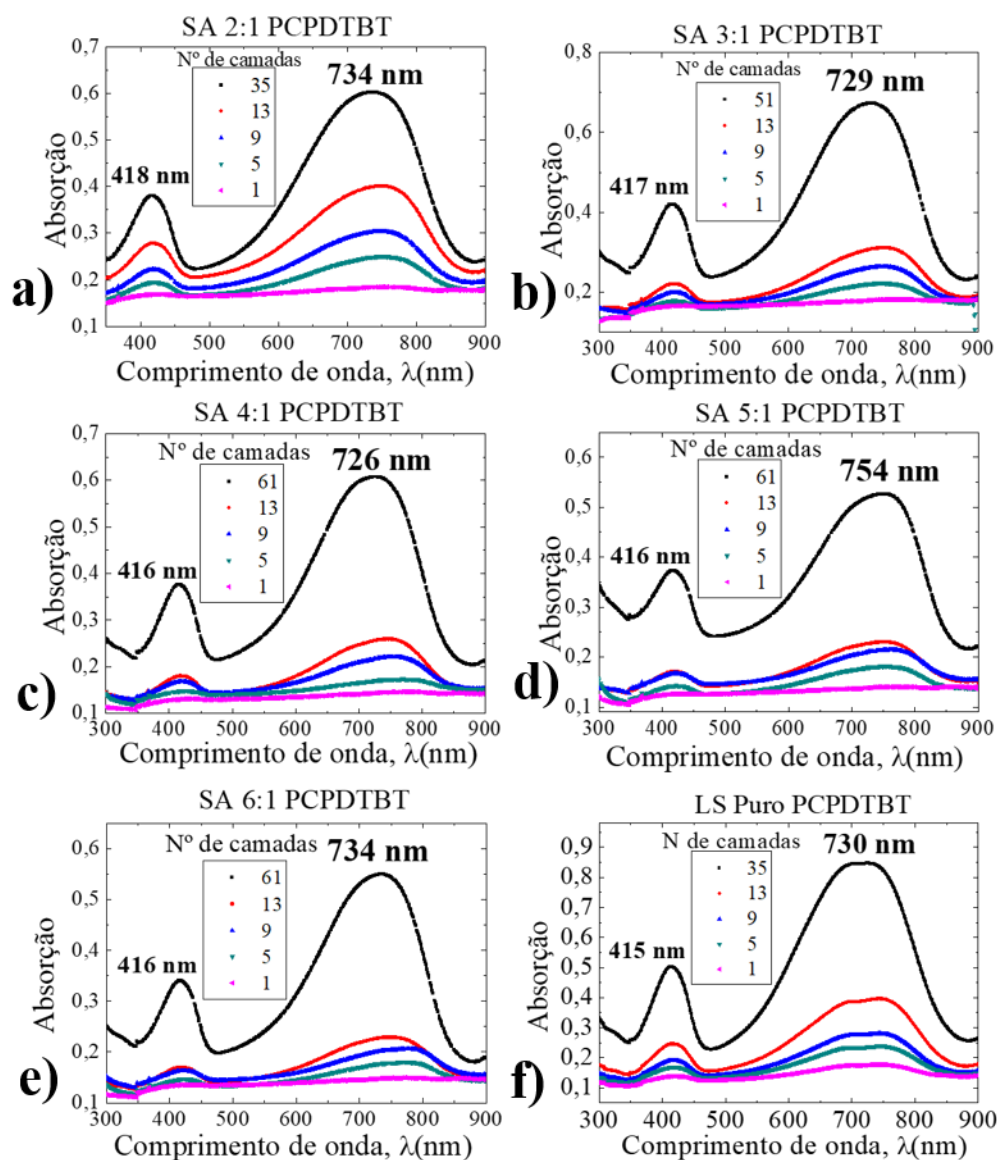


Figura 44 - Gráficos de Absorbância dos filmes LB e LS de: a) SA 2:1 PCPDTBT, b) SA 3:1 PCPDTBT, c) SA 4:1 PCPDTBT, d) SA 5:1 PCPDTBT, e) SA 6:1 PCPDTBT, f) PCPDTBT Puro.

Devido ao deslocamento das bandas de absorção, pode-se observar que o crescimento dos filmes foi linear conforme **Figura 45** para o PCPDTBT.

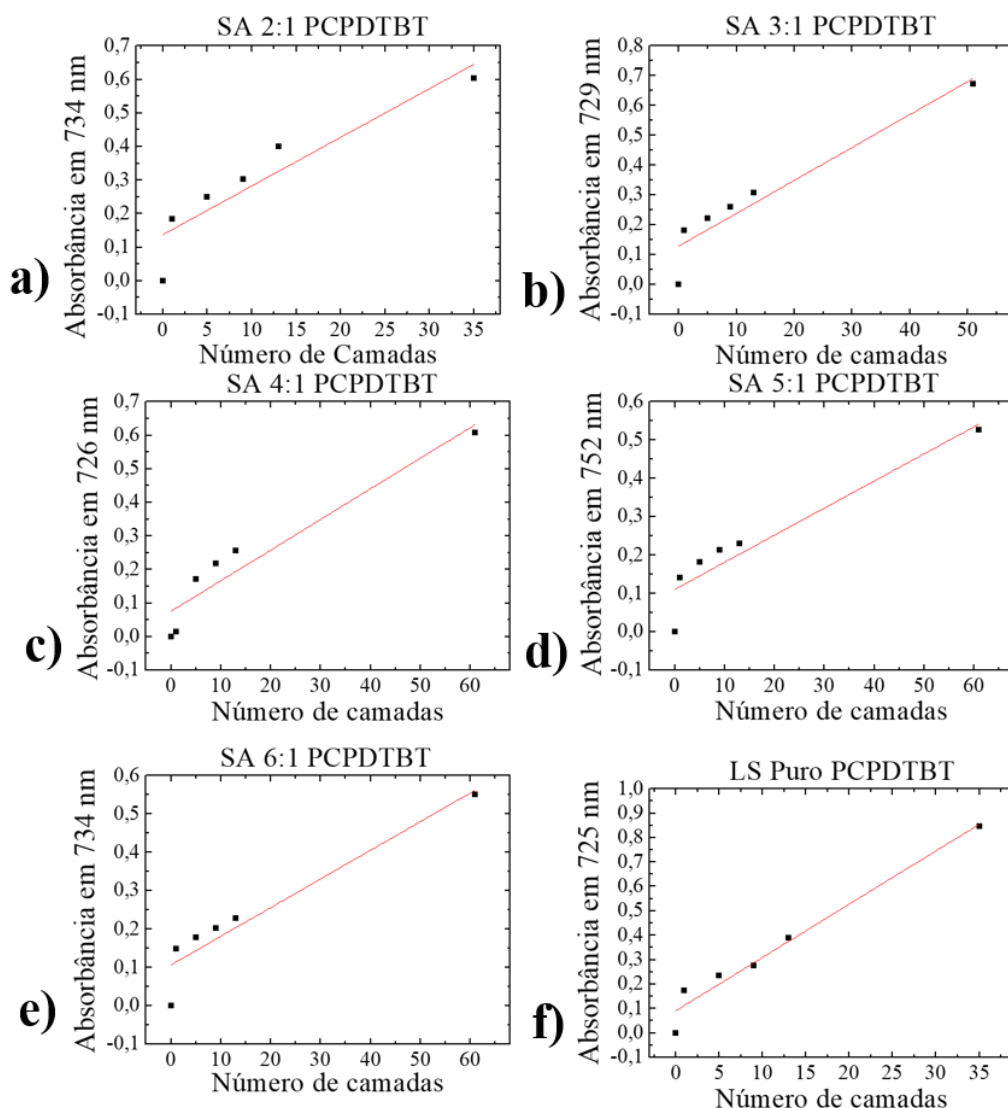


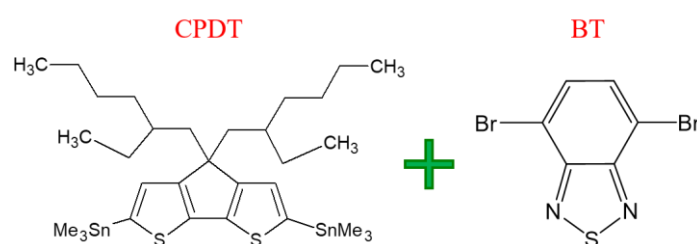
Figura 45 - Relação entre a absorção e o número máximo de camadas dos filmes LB e LS depositados em substrato de vidro hidrofóbico. a) SA 2:1 PCPDTBT, b) SA 3:1 PCPDTBT, c) SA 4:1 PCPDTBT, d) SA 5:1 PCPDTBT, e) SA 6:1 PCPDTBT, f) PCPDTBT Puro.

Com relação as medidas de espectroscopia UV-Vis encontradas na literatura, tem-se que filmes estruturados com um melhor ordenamento devido a sua técnica de processamento (geralmente *spin-coating*), apresentam um deslocamento na banda de absorção, no qual este deslocamento se dirige a banda de cor vermelha, o chamada “*red-shift*”, indicando o deslocamento para maiores comprimentos de onda, consequentemente menores valores de energia de transição [82]. Valores em destaque das medidas UV-Vis, obtidos da **Figura 44** são mostrados na **Tabela 4**.

Tabela 4 - Picos de absorção registrado do PCPDTBT durante a medida de UV-Vis.

PCPDTBT						
SA :polímero mmol	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1	LS (Puro)
Pico em λ (nm) com 13 camadas	755	754	750	752	744	747
Pico em λ (nm) com nº máx. de camadas	741 (35 camadas)	729 (51 camadas)	726 (61 camadas)	752 (61 camadas)	734 (61 camadas)	725 (35 camadas)

Com relação aos espectros de absorção dos polímeros “*low-bandgap*” aqui estudados, pode-se destacar duas bandas que se sobressaem, a banda de mais alta energia com valores próximos de 400 nm , e a banda de baixa energia em torno dos 700 nm atribuídas ao processo de transição de transferência de cargas [78]. Estes dois picos em destaque nos espectros dos polímeros *low bandgap*, estão relacionados com os dois monômeros que constituem o polímero, sendo o primeiro pico relacionado à parte CPDT, enquanto que o segundo pico está relacionado com grupo BT e a transferência de carga intermolecular entre as ligações entre CPDT e BT (**Figura 46**) do polímero [83][84].

**Figura 46** – Estrutura química das partes: **(CPDT)** 4,4-bis (2-etil-hexil) -2,6-bis (trimetilestanil) -4H-ciclopenta [2,1-b: 3,4-b '] ditiofeno; e **(BT)** 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole.

Comparando as **Figuras 43** com a **Figura 44**, pode-se observar que para todos os materiais processados por LB e LS, seja puro ou misto com ácido esteárico, obteve-se uma melhora em sua organização, apresentando um deslocamento de banda para maiores comprimentos de onda. Com relação aos polímeros processados para estado sólido, sempre há um deslocamento da banda que é atribuído a formação dos filmes, isto devido a interações intercadeia e agregação intermolecular [85] .

Os filmes das **Figuras 44**, com proporções 2:1, 3:1, e 4:1 apresentaram um deslocamento do tipo “*red shift*”, com comprimento de ondas de 734, 729 e 726 nm respectivamente. Pode-se atribuir um menor deslocamento de banda a característica isolante do ácido esteárico e a sua quantidade adicionada. No entanto, para a proporção 5:1, a quantidade de ácido promoveu um deslocamento de banda para 754 nm. Com o acréscimo de ácido esteárico (6:1) obteve-se um decréscimo do comprimento de onda obtido, com valor de pico idêntico ao de proporção 2:1.

Observa-se de um modo geral, que o valor de absorção de camadas para menores espessuras são relativamente maiores do que o para maiores espessuras, onde este efeito de deslocamento “*blue shift*” de banda pode ser associado a hipótese de que as moléculas estejam perdendo seu padrão de organização molecular a cada camada com relação a camada anterior, onde as estruturas não necessariamente se depositam perfeitamente sobre a mesma posição anterior [86][87].

Com relação ao polímero PDTSBT, pode-se verificar e analisar as medidas de espectroscopia ótica realiza nas **Figuras 47 e 48**, além das medidas de crescimento das camadas dos filmes (**Figura 49**).

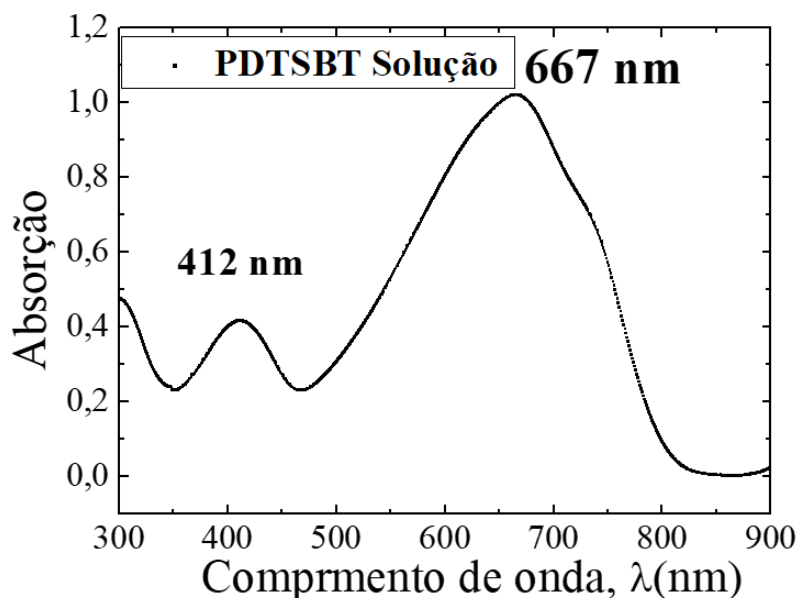


Figura 47 – Espectro de absorção da solução de PDTSBT puro em Clorofórmio.

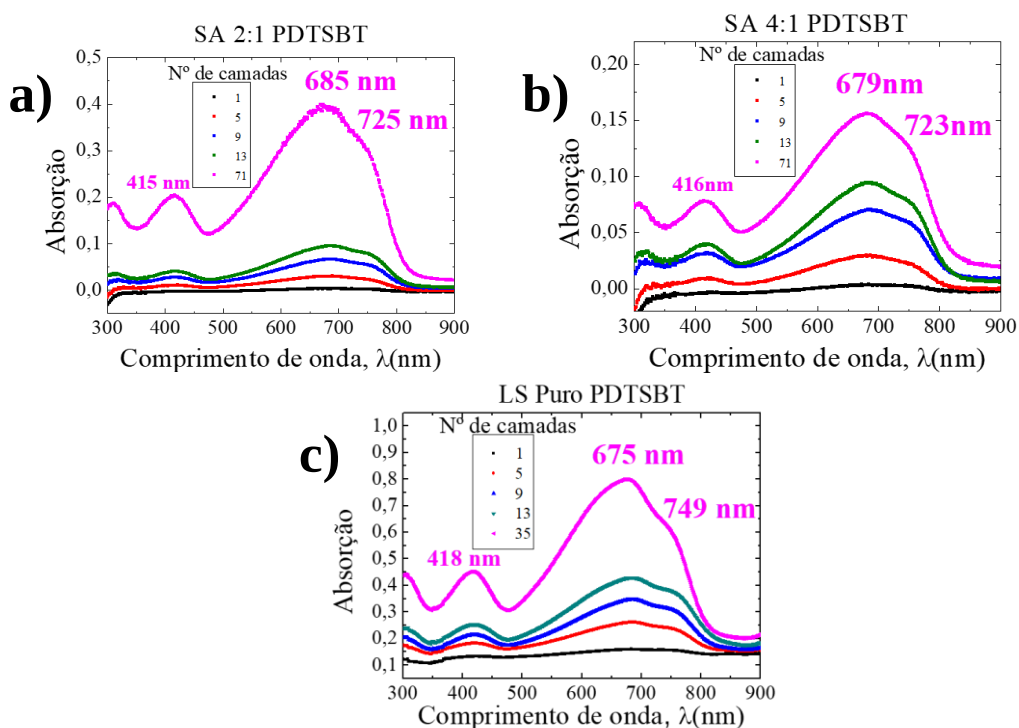


Figura 48 - Gráficos de Absorbância dos filmes LB e LS de: a) SA 2:1 PDTSBT, b) SA 4:1 PDTSBT, c) PDTSBT Puro.

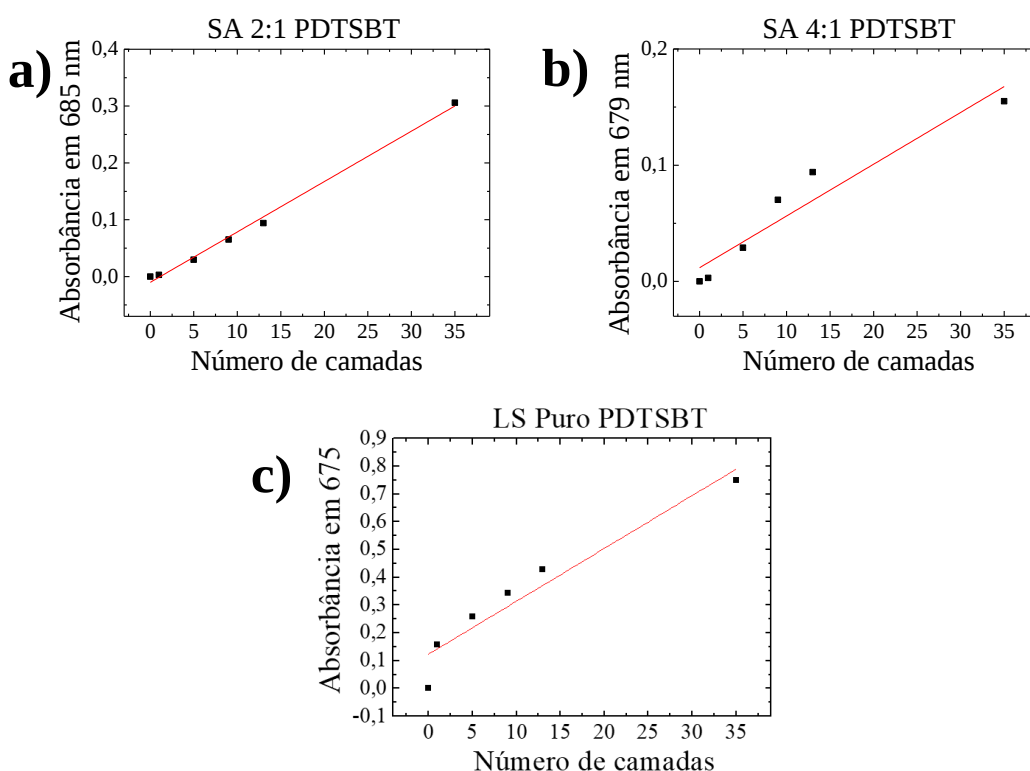


Figura 49 - Relação entre a absorção e o número de camadas dos filmes LB e LS depositados em substrato de vidro hidrofóbico. a) SA 2:1 PDTSBT, b) SA 4:1 PDTSBT, c) PDTSBT Puro.

Como já foi visto para o polímero PCPDtBT o mesmo padrão de deslocamento é válido para o polímero PDTSBT, onde os filmes processados por LB e LS apresentaram

um deslocamento para o vermelho (**Figura 48**) [82], onde o filme depositado com ácido esteárico apresenta aparentemente uma ligeira vantagem estrutural com relação ao filme puro. Os filmes processados do PDTSBT apresentaram picos de absorção máxima de 685, 679 e 675 nm para as proporções 2:1; 4:1 e de ácido esteárico e puro respectivamente; além da formação de ombros observado tanto para os filmes quanto para o UV-vis da solução, com ombros de 725, 723 e 749 para as proporções fabricadas dos filmes com ácido esteárico respectivamente.

A formação destes ombros são explicados através de acoplamentos vibrônicos que significam a formação de uma maior organização das cadeias do polímero que o apresenta por meio de suas interações $\pi \rightarrow \pi^*$, significando uma alta ordenação e grande tamanho da conjugação do filme processado pela técnica de Langmuir Blodgett [88] [89]. Os valores dos picos e ombros observados estão mostrados na **Tabela 5**.

Tabela 5 - Picos de máxima absorção (λ_{max}) registrado do PDTSBT durante a medida de UV-Vis.

PDTSBT			
SA :polimero mmol	2:1	4:1	LS (Puro)
Pico em $\lambda(\text{nm})$ em 13 camadas	692	684	684
Pico em $\lambda(\text{nm})$ nº máx. de cada camada	685 (35 camadas)	679 (35 camadas)	675 (35 camadas)

6.2.2 - Gap óptico dos filmes

As medidas de absorção UV-Vis podem ser utilizadas para determinar os valores de *gap* óptico dos polímeros utilizados na forma de filmes finos [90], onde para realizar o cálculo foi utilizado uma identificação do ponto de inflexão da curva de absorbância, relacionando o intervalo tracejado entre as linhas pontilhadas [91] como realizado nas (**Figuras 50 e 51**). Para visualização destes pontos foi necessário utilizar uma varredura do equipamento UV-Vis até 900nm (máximo comprimento de onda do

equipamento UV-Vis (**Figura 32**) [92]. Utilizando o valor de comprimento de onda, pode-se calcular o valor do *gap* do material utilizando a seguinte **Equação 4**.

$$\text{Energia de gap} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{4,13 \times 10^{-15} \cdot 3 \times 10^8}{\lambda} = \frac{1240 \text{ eV}}{\lambda} \quad (4)$$

Com h (constante de Planck), c (velocidade da luz) e λ (comprimento de onda de absorção determinado).

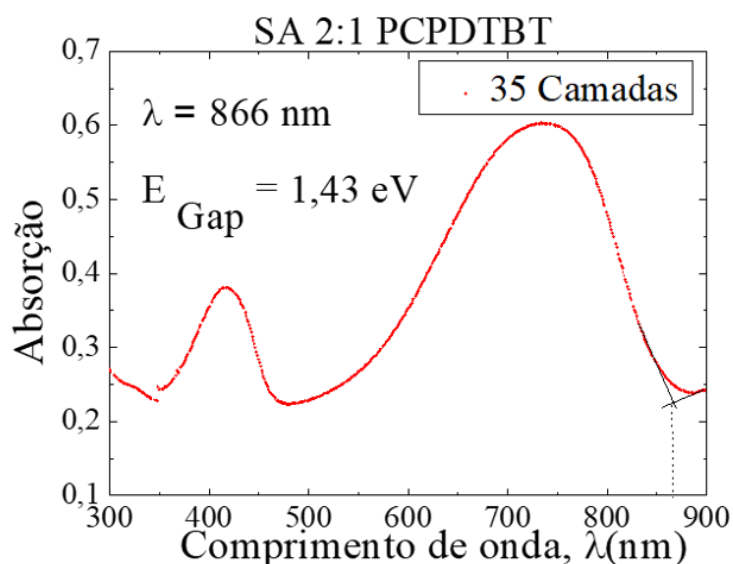


Figura 50 - Espectros de absorção UV-Vis para os filmes LB de PCPDTBT utilizados para calcular a E_{Gap} para o filme SA 2:1 PCPDTBT.

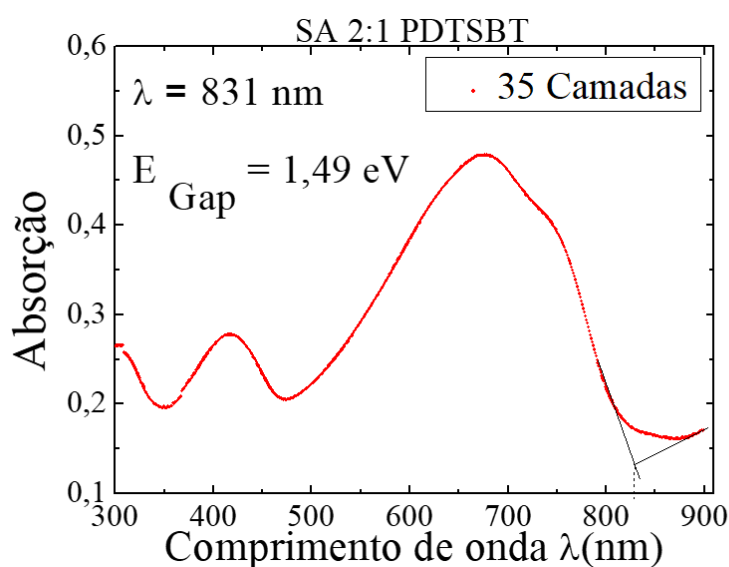


Figura 51 - Espectros de absorção UV-Vis para os filmes LB de PDTSBT utilizados para calcular a E_{Gap} para o filme SA 2:1 PDTSBT.

Conforme calculados os valores de E_{Gap} , pode-se montar um diagrama (**Figura 52**), relacionando os valores de energia encontradas.

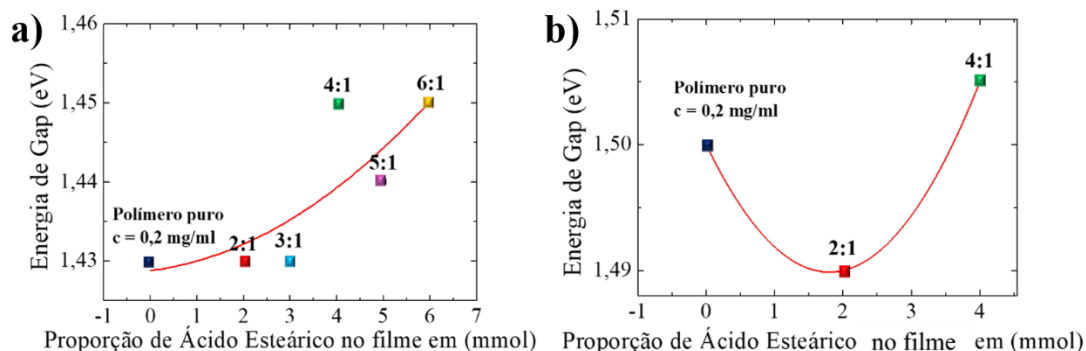


Figura 52 - Gráficos de E_{Gap} vs Proporção SA (mmol) adicionada em cada polímero: a) PCPDTBT, b) PDTSTBT.

Os valores calculados de E_{Gap} para os filmes finos apresentaram um valor médio de 1,44 eV para as proporções 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1 e puro para o polímero PCPDTBT. Dessa forma, houve uma diminuição do valor de E_{Gap} (**Figura 52-a**), em torno de 0,6 eV quando consideramos que o valor encontrado na literatura para o polímero PCPDTBT fica em torno de 1,5 eV como polímero “*Low-bandgap*” [51]. Esta diminuição de E_{Gap} pode ser relacionado com a técnica de fabricação dos filmes finos, que permite o controle e a organização de materiais a nível molecular na cuba de Langmuir [93][87].

Os valores de E_{Gap} para o PDTSTBT ficaram em torno de 1,5 eV, para as proporções 2:1, 4:1 e o filme de polímero puro, apesar de uma leve tendência para menores valores de E_{Gap} para a proporção 2:1 (**Figura 53-b**). Para o PDTSTBT, a técnica utilizada não produziu significativa alteração nos valores de E_{Gap} , fato que possa ser atribuído ao Silício na estrutura, alterando a ordenação do material na cuba de Langmuir.

6.2.3 - Voltametria Cíclica

Os polímeros PCPDTBT e PDTSTBT puderam ser analisadas por meio da impedância eletroquímica realizada, variando-se o potencial elétrico aplicado sobre os filmes depositados pela técnica *Casting* [94] em eletrodos de platina, o que permitiu a construção dos diagramas de energia destes materiais utilizados. De modo que os níveis de energia HOMO e LUMO podem ser utilizados em uma relação com a afinidade

eletrônica e o potencial de ionização, fornecendo a energia de gap (E_{gap}), e consequentemente um diagrama de energia [95].

As **Figuras 53 a)** e **b)** mostram as medidas obtidas com a voltametria cíclica, utilizando uma variação potencial com velocidade de 50 mV/s.

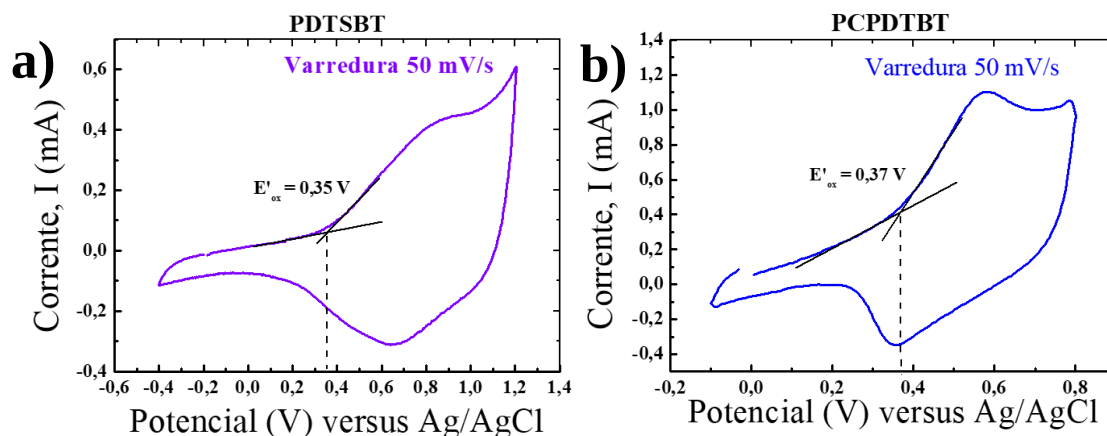


Figura 53 - Voltamogramas cíclicos obtidos para os materiais **a)** PDTSBT, e **b)** PCPDTBT depositados na forma de filmes sólidos.

Por meio dos resultados obtidos com a voltametria, pode-se estimar por meio do *on-set* o potencial de oxidação dos filmes poliméricos utilizados. As medidas foram realizadas em solução eletrólita em não em meio inerte, e assim se fez necessário um valor de correção de acordo com eletrodo e o meio utilizado. Foi utilizado um eletrodo de Ag/AgCl com valor de correção de 4,43 eV, valor adicionado ao cálculo na energia do HOMO na equação a seguir (**Equação 5**).

$$E_{\text{HOMO}} = E_{\text{OX}} + 4,43\text{eV} \quad (5)$$

Não foi possível obter curvas bem definidas que proporcionasse uma estimativa por meio do *on-set* do valor de redução. Onde este comportamento do voltamograma está relacionado a fatores como o comprimento da cadeia lateral do polímero, o peso molecular do polímero e consequentemente do monômero, fatores que atribuem características particulares de cada material [96][43]. Como complemento na montagem dos diagramas, foi utilizado os valores médios de E_{Gap} obtidos com a medida UV-Vis e a E_{Gap} óptico, como discutido no item anterior “Gap óptico dos filmes”. Foram estimados os seguintes valores de energia (**Tabela 6**).

Tabela 6 - Valores de eE_{ox} (V), E_{Gap} (eV), E_{HOMO} (eV), E_{LUMO} (eV) obtidos por Voltametria Cíclica e Absorção Óptica UV-Vis.

POLÍMERO	Varredura	eE_{ox} (V)	E_{Gap} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
PCPDTBT	50mV/s	0,37	1,44	4,8	3,36
PDTSTBT	50mV/s	0,35	1,5	4,78	3,28

Quando comparados a literatura, se encontra valores de HOMO e LUMO com algumas variações de níveis de energia, devido as técnicas de processamento e condições utilizadas em cada caso, no entanto as diferenças entre os níveis de energia apresentam valores de LUMO próximas aos obtidos, em torno de 3,5 a 2,9eV, e com valores de HOMO em torno de 5,3 a 4,4eV [97][98], sendo neste nível uma diferença mais expressiva observada. Apesar das diferenças e níveis energéticos, os níveis de E_{Gap} se mostram superiores aos obtidos, sempre com valores maiores que 1,5eV.

6.2.4 - Perfilometria

Através das medidas de perfilometria realizadas, utilizando o Perfilômetro *Veeco Dektak 150*, sob responsabilidade da Dra. Debora T. Balogh, foram obtidos resultados que possibilitaram estimar valores de espessura média das camadas dos diferentes materiais em diferentes proporções (**Tabelas 7 e 8**), valores estes medidos e estimados para os polímeros PCPDTBT e PDTSTBT puros e mistos com ácido esteárico.

O filme fino depositado por LS de PCBM para análise de espessura, apresentou 277 nm para as 25 camadas, resultando em uma espessura média de 11 nm por camada. Os valores mais detalhados sobre espessura das proporções e misturas estão detalhados na **Tabela 7 e 8**.

Tabela 7 - Medidas de espessura dos filmes finos por Perfilometria do polímero PCPDTBT.

PCPDTBT								
Proporção de ácido esteárico: polímero em (mmol)	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1	PCPDTBT puro c=0,2 mg/ml	PCPDTBT 2:1/PCBM	PCPDTBT Puro/PCBM
Número de camadas	35	61	61	61	61	35	25	25
Espessura (nm)	215,4	282	398,5	338	335,5	144,7	249	431
Espessura média por camada (nm)	6,1	4,6	6,5	5,5	5,5	4,1	9,9	17,2

Tabela 8 - Medidas de espessura dos filmes finos por Perfilometria do polímero PDTSBT.

PDTSBT					
Proporção de ácido esteárico: polímero em (mmol)	2:1	4:1	PDTSBT puro c=0,2mg/ml	PDTSBT 2:1/PCBM	PDTSBT Puro/PCBM
Número de camadas	35	61	35	25	25
Espessura (nm)	142,3	268	196,4	301	848
Espessura média por camada (nm)	4	7,5	5,6	12	33

Analisando-se os valores das **Tabela 7 e 8**, pode-se imaginar uma possível formação de uma estrutura “bicamada” quando se utiliza o polímero PCPDTBT e o ácido esteárico, onde o filme puro apresentou uma menor espessura, e quando acrescido do ácido, houve um aumento significativo de espessura, indicando o crescimento de um material sobre o outro ou alguma alteração na posição devido a interação polímero/ácido.

Para o polímero PDTSBT não foi observado o mesmo, onde a adição do ácido esteárico na mistura produziu uma diminuição da espessura da camada formada, sendo esta informação um indício de um maior espalhamento dos materiais devido a interação entre eles. A diferença entre as duas estruturas poliméricas seria o átomo de silício na estrutura, que aparentemente foi responsável pelo comportamento diferenciado na formação das camadas nanoestruturadas.

Os valores de espessuras encontrados foram utilizados como base para confecção dos OPVs, e na quantidade de camadas de cada um com espessura final em torno de 120 nm de camada ativa [99].

6.3 - CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS DOS DISPOSITIVOS

6.3.1 - Medidas elétricas em corrente contínua (DC)

Através das medidas elétricas utilizado a fonte de corrente contínua DC (**Figura 33**), obteve-se informações relacionadas a condutividade e resistência elétrica do

polímero, além de processos de transportes e fenômenos de interface polímero/metal. Para isso foram utilizados os filmes finos depositados sobre os eletrodos interdigitados de ouro (**Figura 21**) e os polímeros PCPDTBT e PDTSTBT em suas respectivas proporções e número de camadas descritos na **Tabela 7 e 8**. As medidas calculadas para a condutividade (I vs V) estão representadas nas **Figuras 54 e 55**.

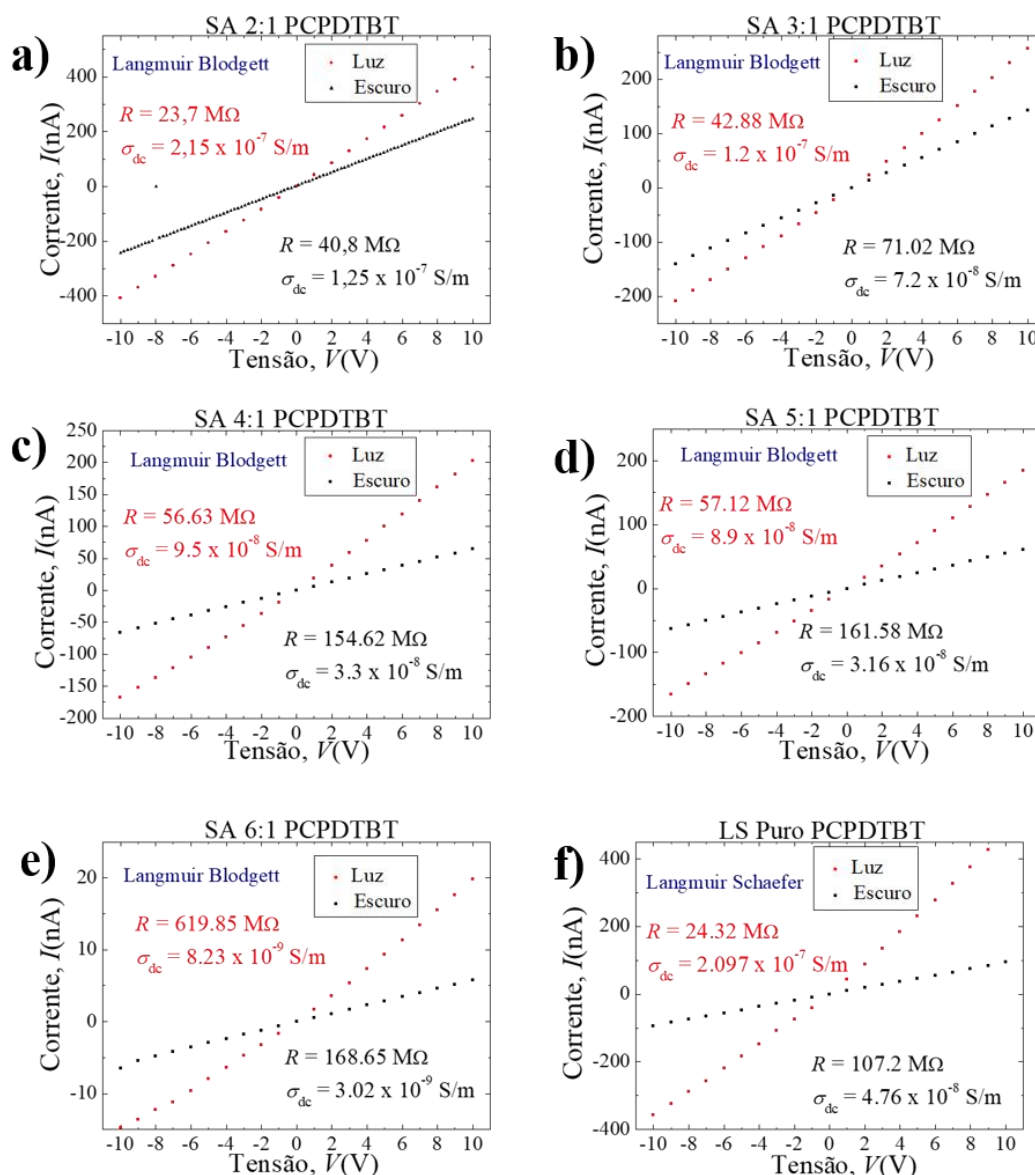


Figura 54 - Gráficos de Corrente vs Tensão para os filmes no escuro e com padrão de iluminação AM 1,5G.

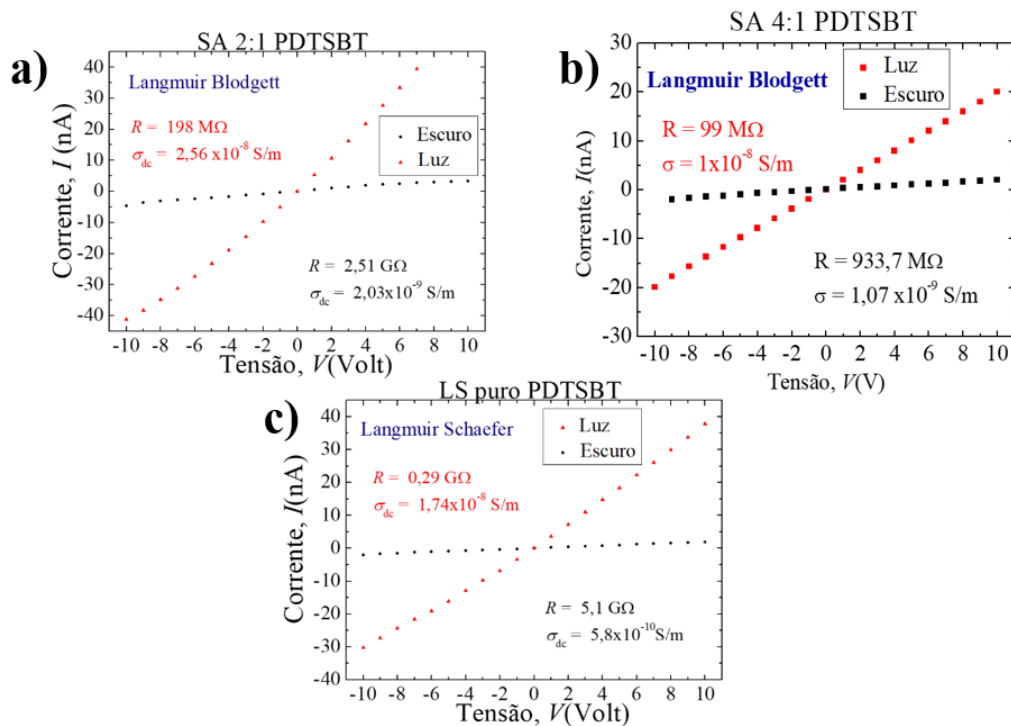


Figura 55 - Gráficos de Corrente vs Tensão para os filmes no escuro e com padrão de iluminação AM 1,5G.

As medidas obtidas utilizando o IDE e os polímeros apresentaram como característica geral um comportamento linear conforme se aplicava a tensão, característica de um contato do tipo ôhmico paralelo, isto devido ao aparato medido que consistia de uma estrutura Ouro/Polímero/Ouro [100].

O comportamento linear (I vs. V) pode ser descrito pela equação linear do tipo ($y=ax+b$), e em conjuntos com a **equações (6) e (7)** para se determinar valores de condutividade do volume material utilizado que foi depositado no eletrodo interdigitado.

$$V = RI \quad (6)$$

$$R = K \rho \quad (7)$$

Onde K é denominado constante de cela e é determinada através dos parâmetros geométricos do IDE utilizado. Para o eletrodo utilizada neste trabalho a constante de cela (K) é $5,1 \text{ m}^{-1}$. Detalhes sobre os cálculos utilizados para a obtenção deste constante K podem ser vistos em trabalhos anteriores [33].

Utilizando-se da medida (I vs V) pode-se estimar a condutividade do material depositados sobre o substrato sólido. Os filmes finos depositados por Langmuir e suas respectivas proporções apresentaram resultados com valores de condutividade da

ordem de 10^{-8} a 10^{-9} S/m, onde obteve-se uma melhora no valor da condutividade quando o filme era exposto a luz durante a medida, evidenciando a propriedade fotocondutora da camada ativa.

Dentre os resultados obtidos, pode-se observar um melhor valor de condutividade no escuro e sob a luz do filme SA 2:1 PCPDTBT depositado por Langmuir Blodgett. Os valores detalhados estão mostrados nas **Tabelas 9 e 10** para o PCPDTBT e PDTSBT respectivamente.

Tabela 9 - Valores observados para as medidas DC (I vs V) dos filmes SA: PCPDTBT e o polímero puro.

PCPDTBT (I vs V)							
	SA : Polímero (mmol)	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1	LS Puro
R (MΩ)	Luz	23,7	42,88	56,63	57,12	168,65	24,32
	Escuro	40,8	71	154,62	161,58	619,85	107,2
σ_{dc} (S/m)	Luz	$2,15 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-7}$	$9,5 \times 10^{-8}$	$8,9 \times 10^{-8}$	$8,23 \times 10^{-9}$	$2,1 \times 10^{-7}$
	Escuro	$1,25 \times 10^{-7}$	$7,14 \times 10^{-8}$	$3,3 \times 10^{-8}$	$3,16 \times 10^{-8}$	$3,02 \times 10^{-9}$	$4,76 \times 10^{-8}$

Tabela 10 - Valores observados para as medidas DC (I vs V) dos filmes SA: PDTSBT e o polímero puro.

PDTSBT (I vs V)				
	SA : Polímero mmol	2:1	4:1	LS Puro
R (GΩ)	Luz	0,1989	0,099	0,293
	Escuro	2,51	0,9337	5,2
	Luz	$2,56 \times 10^{-8}$	1×10^{-8}	$1,74 \times 10^{-8}$
σ_{dc} (S/m)	Escuro	$2,03 \times 10^{-9}$	$1,07 \times 10^{-9}$	$9,8 \times 10^{-10}$

Os resultados obtidos de condutividade elétrica podem ser analisados por meio de gráficos (**Figura 56**), que facilitem a compreensão dos diferentes valores de condutividade com relação a quantidade de ácido esteárico com o polímero.

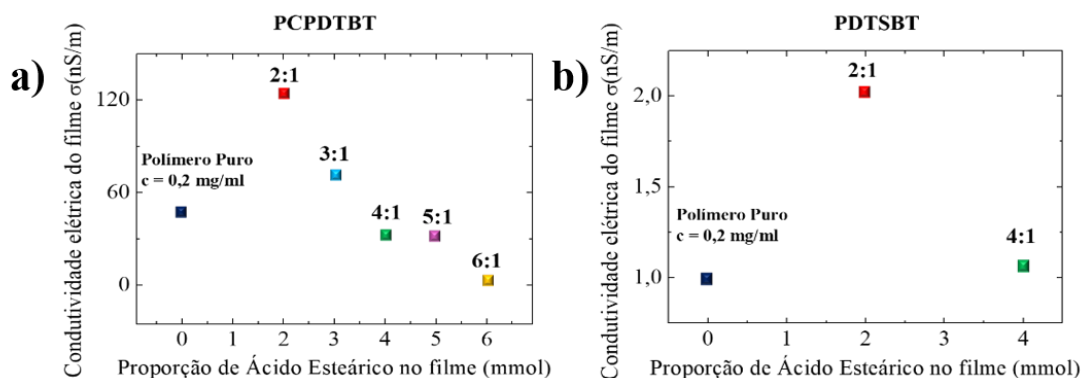


Figura 56 - Condutividade elétrica dos filmes vs Proporção SA (mmol) acionado ao polímero, **a)** PCPDTBT e **b)** PDTSBT.

Observando-se os valores calculados nas **Tabelas 9 e 10** têm-se que, para o PCPDTBT, os filmes que apresentaram melhor desempenho com relação a maiores valores de condutividade (σ) na luz e no escuro e consequentemente menores valores de resistência (R) do material foi a proporção 2:1 (**Figura 56 a**). O polímero puro depositado por LS não apresentou os melhores valores de σ e R quando medidos no escuro (comparado com a proporção 3:1), mas apresentou um desempenho superior quando foi submetido a iluminação do simulador solar, no entanto sua capacidade como dispositivo não foi suficientemente melhor do que os valores obtidos para a proporção 2:1 processado por LB.

Alguns fatores determinantes podem ser associados para os materiais mistos com ácido esteárico, onde os que possuíam maior proporção do ácido apresentaram uma diminuição na condutividade elétrica dos filmes de um modo geral, efeito que pode estar relacionado com o caráter isolante do ácido esteárico [101].

Para os filmes depositados utilizando o polímero PDTSBT, pode-se observar características melhores de σ e R para o filme processado pela técnica LB misto com proporção 2:1 (**Figura 56 b**), onde o filme processado puro por LS apresentou um menor desempenho do que o filme com ácido esteárico e melhor controlado por LB.

Com relação aos dois polímeros estudados que basicamente se diferenciam pelo átomo de Silício em sua estrutura, quando se compara as mesmas proporções (2:1), o polímero PCPDTBT apresentou melhor desempenho com relação a condutividade elétrica e menor resistência, onde estes utilizaram a técnica LB e a mesma proporção

entre polímero e ácido esteárico. Já para os dois materiais processados de forma pura, têm-se que o polímero PCPDTBT manteve-se com características elétrica superiores do que o PDTSTBT, isto com a incidência de luz ou no escuro, evidenciando uma menor mobilidade dos portadores de cargas com a introdução do átomo inorgânico (Silício) na estrutura.

De uma forma geral, não foi possível fabricação de filmes finos utilizando os polímeros em sua forma pura por LB, por esta razão foi preciso utilizar a técnica LS para deposição do material puro para eventual comparação [102].

Vale ressaltar que o aumento da condutividade elétrica dos filmes mistos em relação aos puros quando em uma proporção ótima Polímero/ácido esteárico (2:1) pode estar relacionado a um aumento da organização dos filmes que possibilita um transporte mais eficiente dos portadores e maiores interações inter e intracadeia.

6.3.2 - Fotocondutividade

Após as caracterizações elétricas de condutividade e resistência elétrica dos materiais, foram realizadas medidas de fotocondutividade nos filmes finos depositados sobre o IDE dos materiais puros e mistos, processados por Langmuir Blodgett e Langmuir Schaefer, a fim de se determinar e avaliar sua qualidade como camada ativa em um dispositivo fotovoltaico orgânico com estrutura do tipo heterojunção planar [103]. Pode-se observar nas **Figuras 57** os dispositivos submetidos as medidas de fotocondutividade, onde foram deixados no escuro e sob iluminação durante as medidas (I vs t) com tensão de 5V.

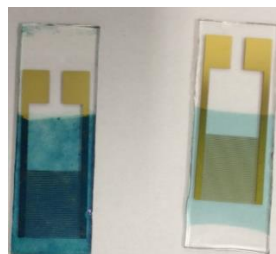


Figura 57 - Polímero depositado sobre os IDE puro por LS (azul escuro) e misto com SA por LB (azul claro) com 35 camadas cada um.

Existe mais de um tipo de fotocondução que pode ser realizada, onde estas diferenças estão nas condições e variáveis durante a medida realizada. Por exemplo,

quando se submete o material sob um campo elétrico, os buracos e elétrons fotoexcitados se deslocam em direção aos eletrodos, onde estes contatos podem formar estruturas retificadoras ou ôhmicas. Em suma contatos retificadores permitem o movimento dos elétrons em um único sentido, além do que a única força que incide nos portadores provém da fotoexcitação. Já a fotocondutividade entre contatos Ôhmicos acontece quando os elétrons e buracos em excesso são atraídos no contato e imediatamente são repostos e injetados no sistema através do outro contato [104], [105].

Pode-se supor que um material homogeneamente distribuído na forma de filmes finos, onde as densidades de elétrons (n) e buracos (p) estejam bem distribuídas temos que: $\sigma_{pc} = \Delta\sigma = e (\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p)$, sendo; μ (mobilidade dos portadores livres em excesso), e (carga elementar). Onde para o caso de um material isolante os Δn e Δp se mostram muito maiores do que os portadores livres quando em escuro [104].

Os filmes de um modo geral apresentaram um comportamento padrão, no que diz respeito as situações de escuro e iluminação. Quando os filmes foram iluminados pode-se observar um aumento da condutividade elétrica devido a fotoexcitação. Sendo estes filmes conjugados, têm-se que a incidência da luz na amostra seria um estímulo no valor da corrente elétrica, isso se considerarmos que os portadores livres estejam em superioridade numérica [105].

Após a excitação da amostra durante o período de luz, os pares elétrons/buracos gerados continuam a se difundir pelo material semicondutor orgânico até o eletrodo metálico, e devido ao cessar da geração de éxcitons (escuro novamente na amostra), se observa uma diminuição da fotocorrente registrada. Em um primeiro momento, a queda da fotocorrente para os materiais medidos apresentam uma queda rápida seguida de uma diminuição moderada da fotocorrente dos materiais até valores próximos de sua corrente de escuro inicial [106]. Pode-se observar detalhes das medidas DC realizadas nas **Figuras 58 e 59**.

Tabela 11 - Valores observados para as medidas de fotocondutividade (I vs t) dos filmes (SA: PCPDTBT) e (PCPDTBT puro).

PCPDTBT (I vs t)						
SA:polímero (mmol)	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1	LS
Corrente I_0 (nA)	115	42,8	19,4	24,5	2,8	86,8
Corrente I_f (nA)	315	194,4	169,5	115	13,9	347
ΔI (nA)	200	151,6	150	90,5	11,1	260,2

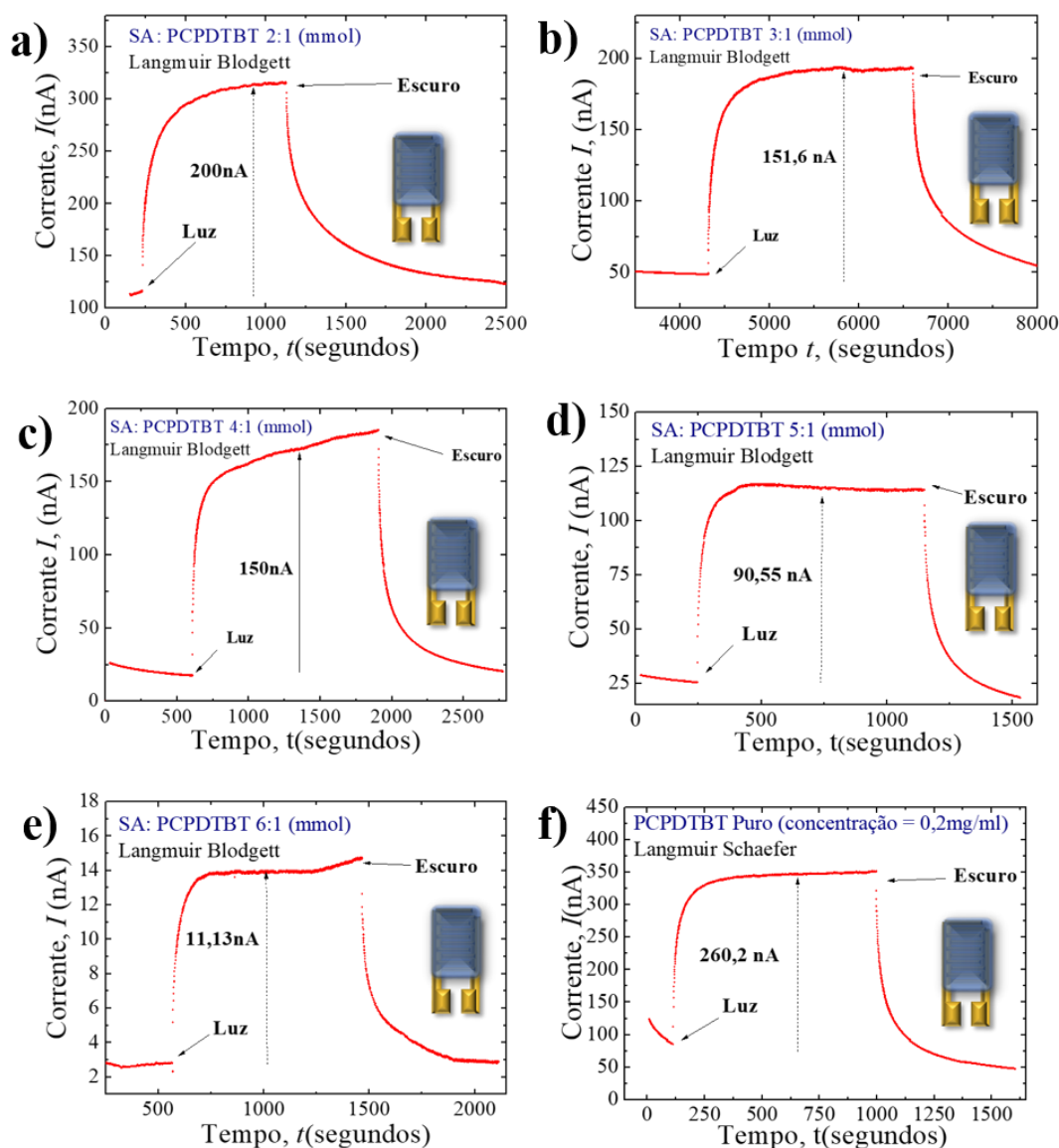


Figura 58 - Gráficos (I vs t) para os filmes submetidos a medida de fotocondutividade produzido por Langmuir com as respectivas proporções entre ácido esteárico e polímero: a) SA 2:1 PCPDTBT, b) SA 3:1 PCPDTBT, c) SA 4:1 PCPDTBT, d) SA 5:1 PCPDTBT, e) SA 6:1 PCPDTBT, f) PCPDTBT Puro.

Tabela 12 - Valores observados para as medidas de fotocondutividade (I vs t) dos filmes (SA: PDTSBT)

e (PDTSBT puro).

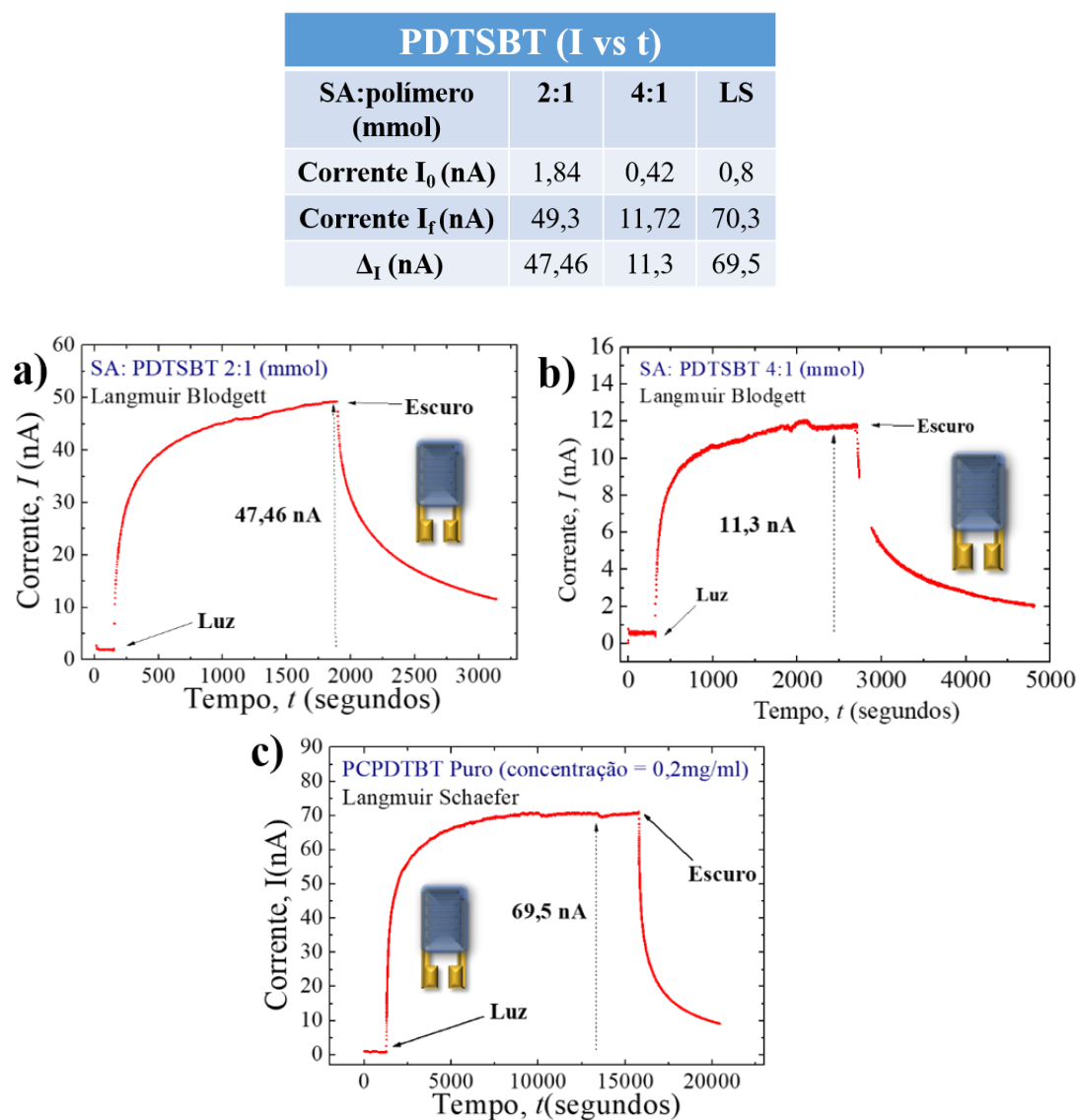


Figura 59 - Gráficos (I vs t) para os filmes submetidos a medida de fotocondutividade produzido por Langmuir com as respectivas proporções entre ácido esteárico e polímero: a) SA 2:1 PDTSBT, b) SA 4:1 PDTSBT, c) PDTSBT Puro.

Com os valores das **Tabelas 11 e 12**, pode-se montar a **Figura 60**, como um diagrama que permite o entendimento dos resultados obtidos da fotocondutividade com relação a proporção de ácido esteárico, seja para variação da fotocondutividade, e o tempo de queda do sinal elétrico quando a amostra retornada ao escuro. No qual os filmes puros apresentaram maior variação de fotocondutividade, se comparado com os que possuem maiores proporções de ácido esteárico na mistura.

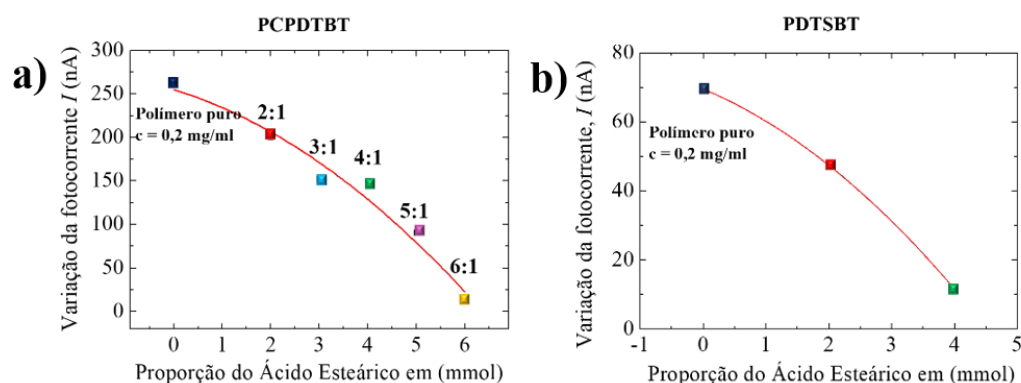


Figura 60 – Variação da resposta de fotocondutividade elétrica dos filmes vs Proporção SA (mmol) nos polímeros, **a)** PCPDTBT e **b)** PDTSBT.

Pode-se observar que os filmes apresentaram uma resposta de excitação com a incidência de luz na amostra e um retorno a posição inicial com o escuro, onde se destacou o filme SA 2:1 PCPDTBT com uma variação de 200nA depositado por LB, e o filme puro depositado por LS com variação de 260,2 nA. O filme SA 2:1 PDTSBT depositado por LB apresentou uma variação de 47,47 nA, e o filme puro depositado por LS uma variação de 69,5 nA. Pode-se perceber uma relação entre a quantidade de ácido esteárico no polímero e sua fotocondutividade (**Figura 60**), sendo que, quanto maior a quantidade de ácido esteárico na proporção ácido/polímero, menor valor de resposta quando se incide luz na amostra.

Os filmes utilizados como camada fotossensível apresentaram uma resposta imediata quando submetidos a luz do simulador, onde atingiram um ponto de produção máxima de corrente fotogerada após um período médio de 10 a 15 minutos para a maioria das proporções entre os polímeros (PCPDTBT e PDTSBT) e o ácido esteárico.

Durante as medidas DC realizadas (**Tabela 11 e 12**), pode-se observar maiores respostas de corrente elétrica quando se incidia luz no polímero puro, pode-se notar que

o filme fino de proporção “2:1” apresentou uma corrente inicial maior sem a presença de luz [52].

Existiram alguns comportamentos diferenciados, com relação a quantidade de ácido esteárico e o seu tempo de estabilização das amostras quando no escuro como mostra a **Figura 61**.

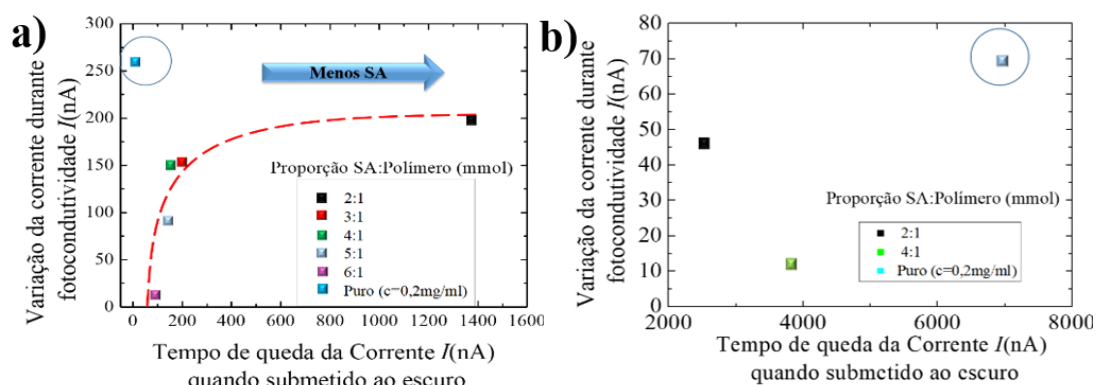


Figura 61 - Variação da fotocondutividade elétrica vs Tempo de queda da fotocorrente nos filmes **a)** PCPDTBT e **b)** PDTSBT, com diferentes proporções de ácido esteárico.

O tempo de queda da fotoexcitação para os dois polímeros apresentou uma diferença de aproximadamente 10 vezes. O Polímero PCPDTBT puro apresentou uma maior variação da fotocorrente e um menor tempo de queda para estabilização da amostra no escuro. E quando comparado com PDTSBT que polímero puro também apresentou maior variação da fotocorrente, ele apresentou um maior tempo para estabilização da amostra (**Figura 61**).

No entanto, para mistura do PCPDTBT com ácido esteárico, quanto maior a proporção de ácido, menor o tempo de estabilização da amostra no escuro. E contrário a este caminho, a mistura do polímero PDTSBT com ácido esteárico, mostrou que para menores quantidades de ácido esteárico, menor o tempo de estabilização da amostra de camada ativa no escuro (**Figura 61**).

Os resultados obtidos mostram a capacidade dos dispositivos e dos materiais utilizados em absorver fótons e converte-los em portadores no sistema. Pôde-se observar o comportamento das curvas (J vs V) com e sem iluminação para os dispositivos montados como a (**Figura 62**), e submetido as medidas obtidas nas **Figuras (63, 64, 65 e 66)**, que pôde fornecer os valores para os cálculos das

propriedades da célula solar, valores tais como a corrente de curto circuito, a tensão de circuito aberto, o fator de preenchimento e a eficiência global da célula [107].

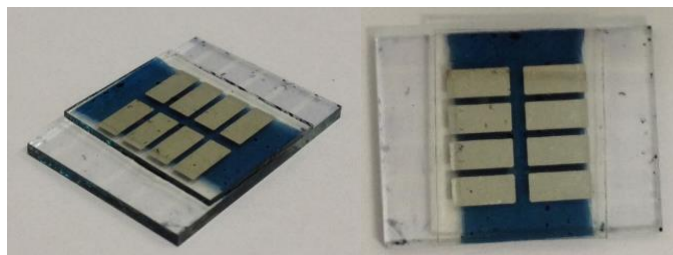


Figura 62 - Dispositivo OPV experimental confeccionado.

6.3.3 - Caracterização elétrica dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos (J vs V)

Os resultados apresentados e discutidos mostrarão as medidas realizadas nos dispositivos fotovoltaicos fabricados, sendo utilizados nos dispositivos as camadas ativas de filmes finos selecionados com base nas caracterizações realizadas nos tópicos anteriores, considerando então a qualidade de deposição, a qualidade óptica e elétrica, além do valor de *gap* óptico observado para aplicação destes materiais caracterizados como camadas ativas em OPVs.

Para o estudo dos OPVs, foram selecionados os polímeros PCPDTBT proporção 2:1 (LB) e PCPDTBT puro (LS); e para o polímero PDTSTBT a proporção 2:1 (LB) e em sua forma pura (LS).

Dispositivos com PCBM

Nas **Figuras 63, 64, 65 e 66** exibem as medidas de cada um dos materiais e sua estrutura constituindo basicamente de; ITO/Polímero/PCBM/Alumínio, onde a deposição das camadas de polímeros mistos e puros, do PCBM, e do eletrodo de alumínio procederam conforme o estudo e caracterização já descrito de cada um dos materiais, sendo por *Langmuir Blodgett*, *Langmuir Schaefer*, e Evaporação respectivamente.

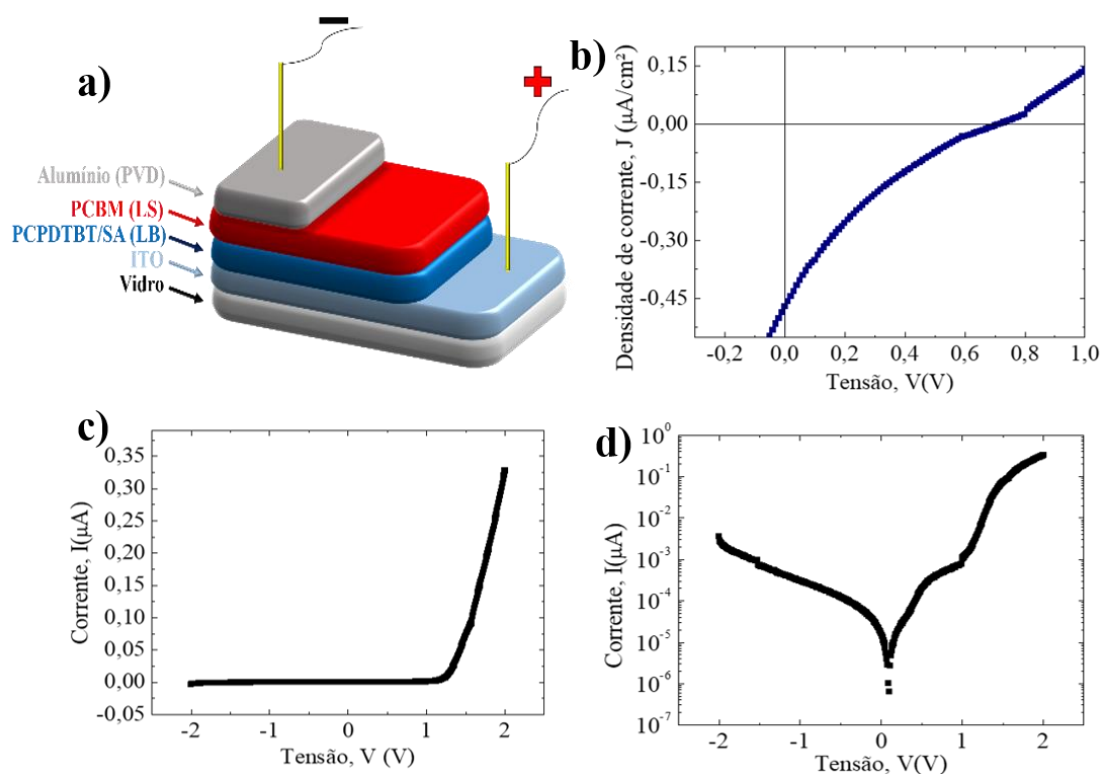


Figura 63 - a) Estrutura do OPV (LB) PCPDTBT/SA/PCBM, Curvas (J vs V) das medidas; **b)** sob iluminação no simulador solar (100 mW/cm^2 - AM 1,5). Medida (I vs V) realizada **c)** no escuro e **d)** sob escala mono log.

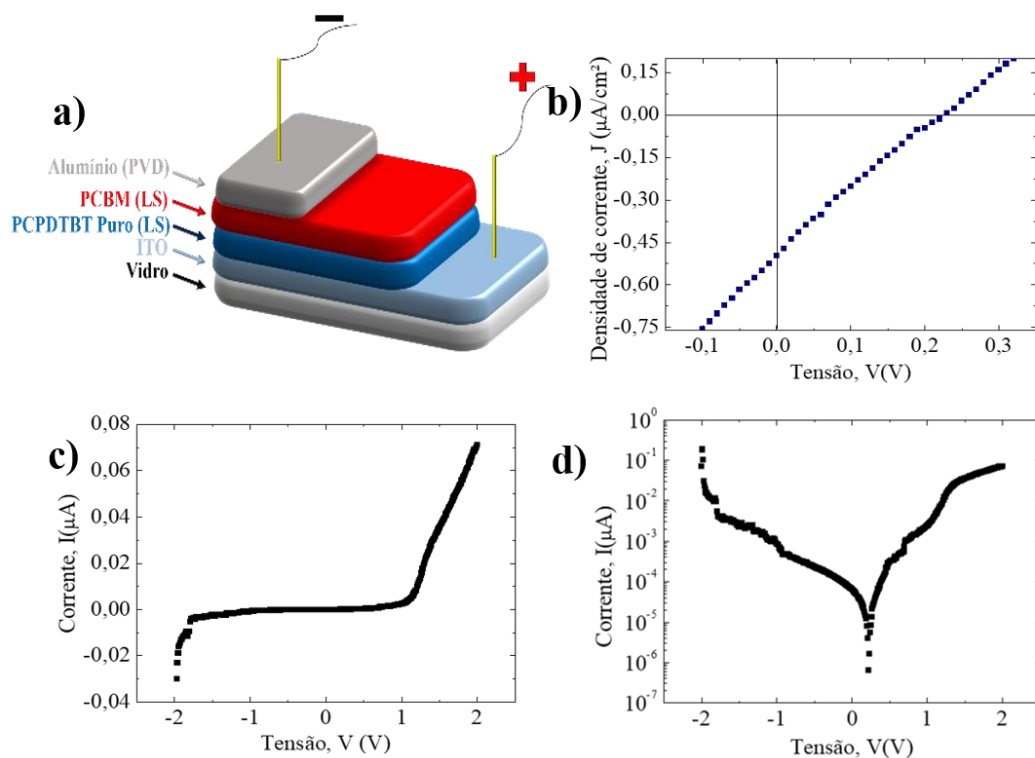


Figura 64 - a) Estrutura do OPV (LS) PCPDTBT Puro/PCBM, Curvas (J vs V) das medidas; **b)** sob iluminação no simulador solar (100 mW/cm^2 - AM 1,5). Medida (I vs V) realizada **c)** no escuro e **d)** sob escala mono log.

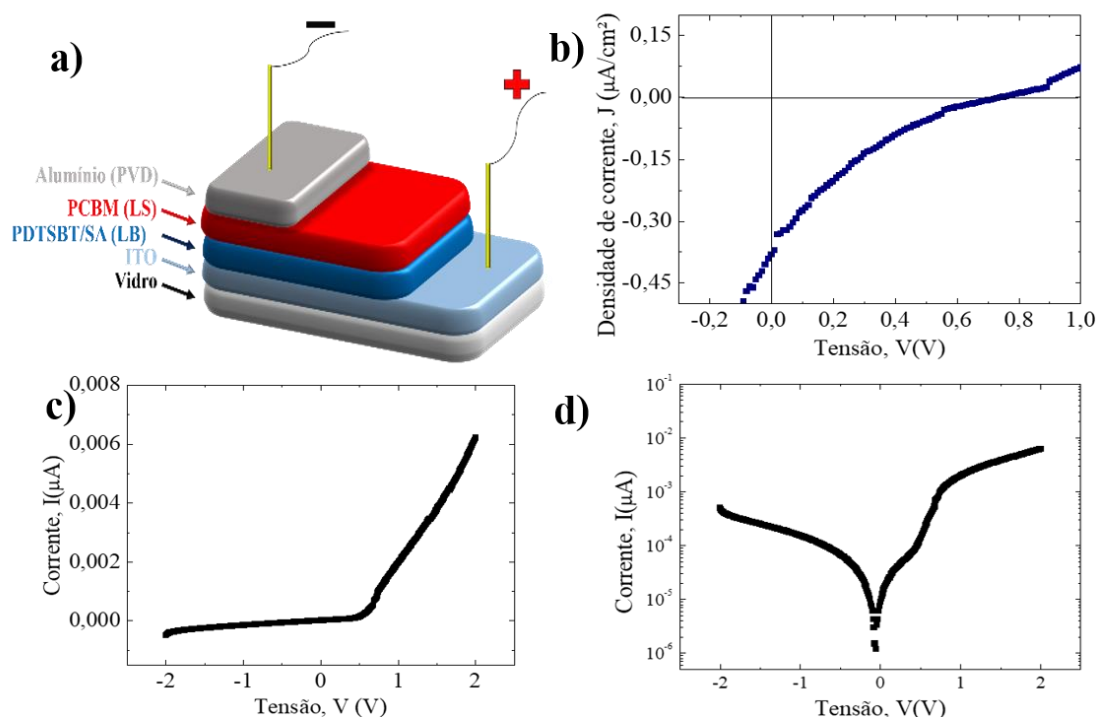


Figura 65 - a) Estrutura do OPV (LB) PDTSBT/SA/PCBM, Curvas (J vs V) das medidas; **b)** sob iluminação no simulador solar (100 mW/cm^2 - AM 1,5). Medida (I vs V) realizada **c)** no escuro e **d)** sob escala mono log.

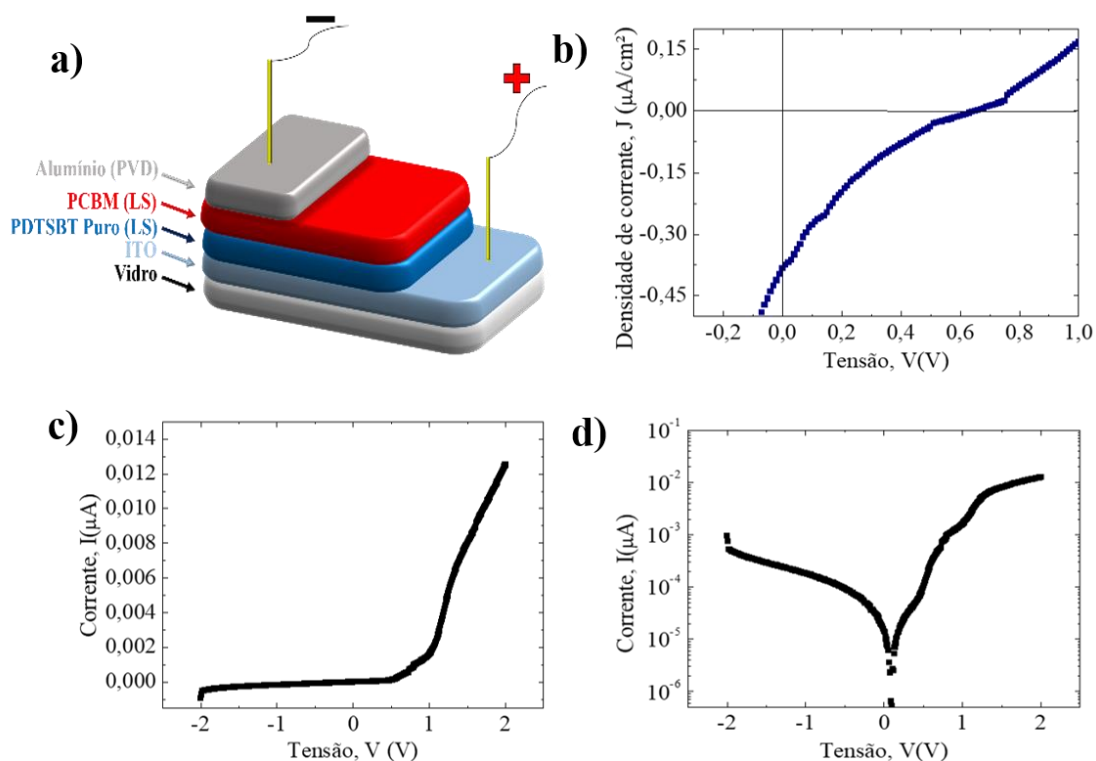


Figura 66 - a) Estrutura do OPV (LS) PDTSBT Puro/PCBM, Curvas (J vs V) das medidas; **b)** sob iluminação no simulador solar (100 mW/cm^2 - AM 1,5). Medida (I vs V) realizada **c)** no escuro e **d)** sob escala mono log.

Por meio das medidas de escuro dos dispositivos OPVs, pode-se alterar escalas

das **Figuras 63), 64), 65), 66) - d)** para mono-Log, permitindo o cálculo do fator de retificação (RR), que indica o quanto o dispositivo é eficiente como um diodo retificador. O cálculo do fator de retificação foi obtido utilizando-se a razão da corrente elétrica entre a polarização direta (I_{Dir}) e a polarização reversa (I_{Rev}) do dispositivo. Os parâmetros das curvas utilizadas basearam-se nos valores máximos de corrente elétrica de cada extremidade da curva. A razão dada pela **Equação 8** pôde fornecer o valor de RR para os quatro dispositivos OPV utilizados, isso utilizando-se de tensão aplicada de -2 a 2V. Os valores calculados de RR estão apresentados na **Tabela 13**.

$$RR = \frac{I_{Dir}}{I_{Rev}} \quad (8)$$

Tabela 13 - Valores de RR calculados para os dispositivos OPVs confeccionados.

Estrutura do dispositivo	Fator de retificação (RR)
PCPDTBT2:1 SA/ PCBM	47,2
PCPDTBT Puro/PCBM	13,15
PDTSTBT 2:1 SA/PCBM	12,6
PDTSTBT Puro/PCBM	92

Alguns fatores que podem influenciar para a perda ou diminuição do RR nos dispositivos poderiam estar relacionados a camada de Alumínio evaporada, onde durante o processo de evaporação é possível a formação de óxido, prejudicando a estrutura retificadora do dispositivo, diminuindo a efetividade da célula montada, ou problemas de interface entre os materiais da junção construída. Os dispositivos construídos baseados nos polímeros PCPDTBT e PDTSTBT apresentaram baixos valores de RR quando se compara a outros valores em estruturas de dispositivos orgânicos [108].

Com relação aos resultados, pode-se observar o comportamento do tipo diodo retificador para as medidas de escuro, ainda que não apresente bons valores e a presença de ruídos, pode-se observar características de curvas de um OPV para as medidas com luz, porém é possível ver um comportamento não ideal das curvas obtidas, comportamento que afeta a eficiência do dispositivo confeccionado [47].

Alguns fatores responsáveis pelo baixos rendimentos das amostras de um modo geral poderiam ser: problemas em excitar cargas na camada ativa do OPV, não conseguindo produzir uma quantidade suficiente de éxcitons ao sofrer ação da luz, além de falhas na coleta das cargas dissociadas em direção aos eletrodos [109].

Pode-se identificar mais detalhadamente alguns fenômenos que impediram a eficiência do dispositivo, observando a **Tabela 14**, como baixos valores de FF (fator de preenchimento) que seria a (potência máxima gerada pelo dispositivo), podendo ser um indício de uma ineficiência na transferência das cargas entre as camadas doadoras e aceitadoras, causadas por degradação dos materiais ou dos próprios eletrodos na interface, afetando diretamente o valor final da eficiência do dispositivos montados, onde além das possibilidades já citadas. Por se tratar de polímeros orgânicos, pode-se considerar fatores como degradação química do material devido a alguma perda ou deterioração na conjugação do polímero, fato possível devido ao oxigênio que pode realizar quebra de algumas estruturas orgânicas, ou da própria luz, alterando a condição do material orgânico semiconductor [47], [109].

Tabela 14 - Parâmetros das medidas realizadas nos OPVs e os valores calculados de potência e eficiência da célula.

	$J_{\max}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$V_{\max}$ (V)	J_{sc} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
PCPDTBT2:1 SA/ PCBM	0,191	0,311	0,456	0,661	19,72	6×10^{-5}
PCPDTBT Puro/PCBM	0,232	0,118	0,497	0,225	24,45	$2,75 \times 10^{-5}$
PDTSBT 2:1 SA/PCBM	0,131	0,354	0,365	0,69	18,45	$4,65 \times 10^{-5}$
PDTSBT Puro/PCBM	0,139	0,31	0,37	0,61	19,35	$4,41 \times 10^{-5}$

Analisando-se os valores registrados e calculados para os dispositivos fotovoltaicos na **Tabela 14**, pôde-se observar os valores de eficiência global das células, onde estes não apresentaram bons valores de eficiência, além de ficaram bem próximos com a mesma ordem de grandeza.

Alguns dispositivos encontrados na literatura utilizando outras técnicas como *spin-*

coating de polímeros, com materiais e estruturas semelhantes a deste trabalho, apresentam valores de eficiência em torno de 0,05 a 5% [110][111][112].

Com relação a potência máxima extraída de cada estrutura, tem-se que cada um dos dispositivos que utilizaram o polímero puro depositado por LS apresentaram sempre um maior valor de FF, se comparado aos processados com ácido esteárico e depositados por LB.

Pode-se realizar uma análise das estruturas montadas nos dispositivos por meio dos diagramas de energia com valores obtidos aproximados de HOMO e LUMO da voltametria cíclica realizada com polímero na forma de filme *Casting* [94], e o PCBM utilizando os valores fornecidos pela fabricante do material *Merck* [113]. Os diagramas dos dispositivos PCPDTBT e PDTSBT estão representados nas **Figuras 67 e 68**.

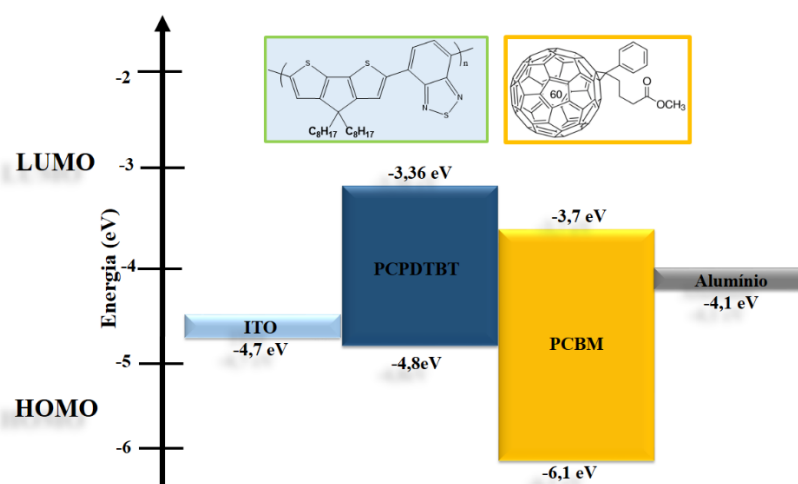


Figura 67 - Diagrama de energia da estrutura ITO/PCPDTBT/PCBM/Al.

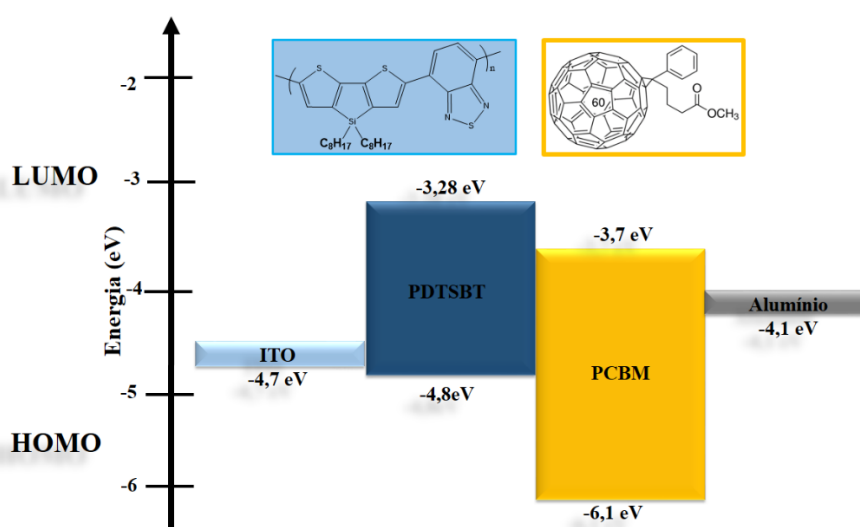


Figura 68 - Diagrama de energia da estrutura ITO/PDTSBT/PCBM/Al.

Os valores de função trabalho do ITO (4,7eV) e do Alumínio (4,1eV) utilizados foram

extraídos de [114] [115] respectivamente.

Com relação a espessura das camadas ativas depositadas, depositou-se camadas ativas com menor espessura do que já realizado com o OPV utilizando PEDOT:PSS (**APÊNDICE**). Devido a problemas de curto circuito apresentados quando se diminuía a espessura dos dispositivos, chegou-se a uma espessura média de 110nm total do OPV para realização da contagem do número de camadas e a espessura final. Isto levado em consideração os resultados obtidos com a perfilometria realizada (**Seção 6.2.4 Perfilometria**), visto que a distância média percorrida antes que éxcitons se recombinem fica próximo de 10 a 20 nm para polímeros, e grande parte dos OPVs possuem espessura variando de 100 a 150 nm [108] [116].

CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES.

Por meio das técnicas utilizadas, obteve-se resultados bastante satisfatórios com relação ao processamento dos materiais, no qual por meio das técnicas de Langmuir Blodgett e Langmuir Schaefer foi possível depositar os materiais na forma de filmes finos em substratos sólidos, utilizando também o ácido esteárico. Os filmes se mostraram reprodutivos e com boa qualidade de crescimento e deposição. Foi possível observar indícios de interações entre o polímero e ácido esteárico, onde uma provável formação de bicamada do polímero sobre o ácido esteárico possa ter acontecido, e em outros momentos uma mescla dos materiais na superfície aquosa da cuba de Langmuir.

Com a realização das medidas de espectroscopia UV-Vis constatou-se uma boa organização do material, por meio do deslocamento “*red-shift*” observado dos espectros, além de uma diminuição da energia de *gap* óptico das estruturas conjugadas, e o crescimento linear das camadas dos filmes finos, além da influência do ácido esteárico conforme se aumenta sua proporção.

A caracterização elétrica *DC* foi extremamente interessante, pois permitiu observar a influência do ácido na condutividade elétrica dos filmes finos, onde a quantidade de ácido (isolante) alterou as estruturas das cadeias poliméricas formadas, melhorando as propriedades do material até um certo ponto. Fato este percebido também nas medidas (*I* vs *t*) de fotocondutividade sob o espectro do simulador solar (100 mW/cm^2 – AM 1.5) que mostrou uma melhora nas propriedades elétricas observadas com a adição de ácido esteárico quando comparado ao filme puro, porém essa melhora ficou restrita a valores com as proporções 2:1 e até 3:1 mmol entre SA/Polímero.

Devido as caracterizações realizadas, algumas das proporções analisadas apresentaram melhores desempenhos do ponto de vista elétrico, sendo elas as que utilizaram a menor proporção de ácido esteárico depositado por LB e também o polímero puro depositado por LS. Por meio das caracterizações utilizadas, foram confeccionados OPVs com melhores qualidades ópticas e elétricas verificadas até então, isso com relação aos polímeros PCPDTBT e PDTSBT puros e mistos com ácido esteárico aqui estudados. Para as medidas no escuro pode-se observar um

comportamento retificador das amostras, porém, durante a caracterização utilizando luz os dispositivos não apresentaram bons resultados, onde a ordem de grandeza das eficiências dos “quatro tipos” de OPVs selecionados ficaram com uma ordem de (10^{-5}) em porcentagem com relação a eficiência global. Uma diferença observada ficou em torno da área do FF , onde os dispositivos utilizando material puro sempre apresentavam maior valor do que quando acrescido de ácido esteárico em sua proporção.

Diante uma visão geral, o trabalho pode contribuir com relação aos estudos de Langmuir, de organização e interferência de ácidos graxos em polímeros *low-bandgap*, permitindo discutir a influência da técnica e como os materiais unidos a outras estruturas, mesmo que isolantes, podem otimizar características óticas e elétricas em dispositivos, permitindo a expansão do conhecimento para outros dispositivos tais como *OLEDs* ou transistores, ou até mesmo sensores.

INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES

Artigo publicado

CITOLINO, LUCAS VINICIUS DE LIMA; BRAUNGER, MARIA LUISA; OLIVEIRA, VINÍCIUS JESSÉ RODRIGUES; OLIVATI, CLARISSA A.. Study of the Nanostructure Effect on Polyalkylthiophene Derivatives Films Using Impedance Spectroscopy. MATERIALS RESEARCH **JCR**, v. 1, p. 1-8, 2017.

Artigo aceito para publicação

Vinícius J. R. de Oliveira^{1*}, Edilene A. da Silva, Clarissa A. Olivati, Fabricação e caracterização de filmes finos de OC₈OC₈-PPV aplicados em dispositivos sensores de umidade; Journal of Experimental Techniques and Instrumentation; JETI, v.1, n.1, 2018.

Artigo submetido

Polymer International, Manuscript number: PI-17-0694, Langmuir and Langmuir-Blodgett films of Low-bandgap Polymers by Braunger, Maria Luisa; Assunção da Silva, Edilene; Awada, Hussein; Rodrigues de Oliveira, Vinícius; Santos Silva, Hugo; Begue, Didier; Hiorns, Roger; Lartigau-Dagron, Christine; Olivati, Clarissa. 11/2017.

Participações e publicações em anais de congressos

* OLIVEIRA, V. J. R.; BRAUNGER, MARIA LUISA; HIORNS, R. C.; LARTIGAU, C. D.; OLIVATI, CLARISSA DE ALMEIDA. Fabrication and characterization of low- band gap polymer films PCPDTBT/stearic acid deposited by Langmuir Blodgett. 2016. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

* OLIVEIRA, VINÍCIUS JESSÉ RODRIGUES DE; BRAUNGER, MARIA LUISA; HIORNS, R. C.; LARTIGAU, C. D.; OLIVATI, CLARISSA DE ALMEIDA. CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO LOW BANDGAP PCPDTBT PARA APLICAÇÃO COMO CAMADA ATIVA EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS. 2017. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

* OLIVEIRA, VINÍCIUS JESSÉ RODRIGUES DE; SILVA, EDILENE ASSUNÇÃO DA; OLIVATI, CLARISSA DE ALMEIDA. Fabricação e caracterização de filmes finos de OC₈OC₈-PPV aplicados em dispositivos sensores de umidade. 2017. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

REFERÊNCIAS

- [1] (EIA) U.S. Energy Information Administration, *International Energy Outlook 2016*, vol. 484, no. May. 2016.
- [2] A. A. for E. A. Dr. Ian Mead and U., “Key takeaways : IEO2017 Reference case.” p. 42, 2017.
- [3] E. S. Medeiros, J. E. Oliveira, L. G. Paterno, and L. H. C. Mattoso, “Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores,” *Rev. Eletrônica Mater. e Process.*, vol. 7.2, pp. 62–77, 2012.
- [4] V. C. Gonçalves, B. M. Nunes, D. T. Balogh, and C. A. Olivati, “Detection of volatile organic compounds using a polythiophene derivative,” *Phys. Status Solidi A*, vol. 207, pp. 1756–1759, 2010.
- [5] S. R. Forrest, “The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic,” *Nature*, vol. 428, pp. 911–918, 2004.
- [6] G. Malliaras and R. Friend, “Weak intermolecular interactions, low dielectric constants, and the availability of a nearly unlimited number of different molecules determine the scope of organic semiconductors as systems for exploring and exploiting solid-state phenomena,” *An Org. Electron. Prim.*, vol. 58, pp. 53–58, 2005.
- [7] O. Manasreh, *Semiconductor Heterojunctions and Nanostructures*, 1st ed. New York, NY, USA: McGraw-Hill, Inc., 2005.
- [8] M. Yasin *et al.*, “P3HT:PCBM blend based photo organic field effect transistor,” *Microelectron. Eng.*, vol. 130, pp. 13–17, 2014.
- [9] J. Peet *et al.*, “Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols,” *Nat. Mater.*, vol. 6, pp. 497–500, 2007.
- [10] S. Rasmussen, “Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials,” *Encycl. Polym. Nanomater.*, vol. Springer-V, pp. 1–13, 2013.
- [11] A. E. Becquerel, “Memoire sur les effets électriques produits sous l’influence des rayons solaires,” *Comptes Rendus des Séances Hebd.*, vol. 9, pp. 561–567, 1839.
- [12] W. G. Adams and R. E. Day, “The Action of Light on Selenium,” *Proc. R. Soc. London*, vol. A25, p. 113, 1877.
- [13] G. L. Pearson, “Conversion of Solar to Electrical Energy,” *Am. J. Phys.*, vol. 25, no. 9, p. 598, 1957.
- [14] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, “A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power [3],” *J. Appl. Phys.*, vol. 25, pp. 676–677, 1954.
- [15] a corporation of N. Y. Daryl M. Chapin, Basking Ridge, Calvin S. Fußer, Chatham, and Gerald L. Pearson, Bernards Township, Somerset County, N. J., assigns to Bell Telephone Laboratories, Incorporated, New York, N. Y., “SOLAR ENERGY CONVERTING APPARATUS,” 1957.
- [16] M. M. Koltun, “History of solar cell development in the Soviet space program and the terrestrial potential for this technology,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 44, pp. 293–317, 1996.
- [17] A. M. Vallêra and M. C. Brito, “Meio Século De História Fotovoltaica,” *Gaz. Física*, pp. 10–15, 2004.
- [18] O. Schultz, S. W. Glunz, and G. P. Willeke, “Multicrystalline silicon solar cells exceeding 20% efficiency,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 12, pp. 553–558, 2004.
- [19] R. Faez, C. Reis, P. S. De Freitas, O. K. Kosima, G. Ruggeri, and M. De Paoli, “Polímeros

- Condutores,” *Química Nov. na Esc.*, vol. 11, pp. 13–18, 2000.
- [20] J. C. Scott, “History of Conductive Polymers,” *Nanostructured Conduct. Polym.*, no. July 2010, pp. 1–17, 2010.
- [21] F. Wudl, M. Kobayashi, and A. J. Heeger, “Poly(isothianaphthene),” *J. Org. Chem.*, vol. 49, pp. 3382–3384, 1984.
- [22] J. R. R. Terje A. Skotheim, *CONJUGATED POLYMERS. THEORY, SYNTHESIS, PROPERTIES, AND CHARACTERIZATION*. 2007.
- [23] E. M. Pomerantz and D. N. Ruble, “The role of maternal control in the development of sex differences in child self-evaluative factors,” *Child Dev.*, vol. 69, pp. 458–78, 1998.
- [24] J.-M. N. André Moliton, “How to model the behaviour of organic photovoltaic cells,” *Polym. Int.*, vol. 55, pp. 583–600, 2006.
- [25] M. Chen *et al.*, “1 Micron wavelength photo- and electroluminescence from a conjugated polymer,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, pp. 3570–3572, 2004.
- [26] E. K. Bundgaard Frederik C., “Low band gap polymers for organic photovoltaics,” 2007.
- [27] C. Kitamura, S. Tanaka, and Y. Yamashita, “Design of Narrow-Bandgap Polymers. Syntheses and Properties of Monomers and Polymers Containing Aromatic-Donor and o-Quinoid-Acceptor Units,” *Chem. Mater.*, vol. 8, pp. 570–578, 1996.
- [28] M. Jayakannan, P. A. Van Hal, and R. A. J. Janssen, “Synthesis and structure-property relationship of new donor-acceptor-type conjugated monomers and polymers on the basis of thiophene and benzothiadiazole,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 40, pp. 251–261, 2002.
- [29] R. C. Rocha-filho, “Nobel 2000 - Polímeros condutores: descoberta e aplicações,” *Química Nov. na Esc.*, vol. 12, pp. 11–14, 2000.
- [30] D. J. Coutinho, “Estudo e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV) baseados em heterojunção de volume,” 2011.
- [31] C. D. Canestraro, “Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos,” 2010.
- [32] “Bonding Theories for Covalent Molecules (1): Valence Bond Theory.” pp. 1–17.
- [33] E. A. da Silva, “EFEITO DA ADIÇÃO DE MOLÉCULAS ANFIFÍLICAS NA FORMAÇÃO DE FILMES LANGMUIR E LANGMUIR- BLODGETT DE DERIVADOS ALQUILADOS DO POLITIOFENO: APLICAÇÃO EM SENSORES,” 2014.
- [34] W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, “Solitons in polyacetylene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 42, no. 25, pp. 1698–1701, 1979.
- [35] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, and W. P. Su, “Solitons in conducting polymers,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 60, no. 3, pp. 781–850, 1988.
- [36] Physicaplus.org.il, “Electric Properties,” *ides.com*. pp. 1–29, 2000.
- [37] M. Methfessel and A. T. Paxton, “High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 40, pp. 3616–3621, 1989.
- [38] G. B. S. J. L. Brédas, “Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers,” *Am. Chem. Soc.*, vol. 18, pp. 309–315, 1985.
- [39] M. Corazza, “Characterization of Organic Solar Cell Devices and their Interfaces under Degradation: Imaging, Electrical and Mechanical Methods,” 2016.
- [40] U. S. D. of E. N. R. E. L. (NREL), “National Renewable Energy Laboratory (NREL) Home Page,” *National Renewable Energy Laboratory*, 2017. [Online]. Available: <http://www.nrel.gov/>.

- [41] J. R. Ventra, M. D., Evoy, S., Heflin Jr., *Introduction to Nanoscale Science and Technology*. 2004.
- [42] C. W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, pp. 183–185, 1986.
- [43] M. L. Braunger, "Fabrication and electrical characterization of solar cells from organic thin films," 2015.
- [44] N. S. S. C.J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, "Organic Photovoltaics - Concepts and Realization," vol. 60. 2003.
- [45] D. A. B. Z. F. H. Santos, A. J. Bühler, N. B. Filho, "A IMPORTÂNCIA DA DETERMINAÇÃO DO ESPECTRO DA RADIAÇÃO LOCAL PARA UM CORRETO DIMENSIONAMENTO ...," *Av. en Energías Renov. y Medio Ambient.*, vol. 19, p. 12, 2015.
- [46] G. R. E. Ltd., "Spectra Padrão e Condições de Teste," *Defining standard spectra for solar panels*, 2013. [Online]. Available: <http://www.greenrhinoenergy.com/solar/radiation/spectra.php>.
- [47] N. Grossiord, J. M. Kroon, R. Andriessen, and P. W. M. Blom, "Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices," *Org. Electron.*, vol. 13, pp. 432–456, 2012.
- [48] Lord Rayleigh, "Measurements of the amount of oil necessary in order to check the motions of camphor upon water," *Proc. R. Soc. London*, vol. 47, pp. 364–367, 1890.
- [49] D. Ayci *et al.*, "The influence of the surface morphologies of Langmuir Blodgett (LB) thin films of porphyrins on their gas sensing properties," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 158, pp. 62–68, 2011.
- [50] H. AWADA, "Synthesis of organic-inorganic hybrids for photovoltaic applications," Université de Pau et Pays de l'Adour, 2014.
- [51] C. Soci *et al.*, "Photoconductivity of a low-bandgap conjugated polymer," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, pp. 632–636, 2007.
- [52] N. Fröhlich, R. Tautz, E. Da Como, C. Wiebeler, G. Soavi, and I. Dumsch, "Charge Photogeneration in Donor–Acceptor Conjugated Materials: Influence of Excess Excitation Energy and Chain Length," *Am. Chem. Soc.*, vol. 135, pp. 4282–4290, 2013.
- [53] L. H. C. Mattoso, M. Ferreira, and O. N. Oliveira Jr., "Filmes Langmuir-Blodgett de polímeros condutores," *Polímeros Ciência e Tecnol.*, pp. 23–34, 1994.
- [54] T. A. V. Menezes, "Manual Resumido de Langmuir-Blodgett e Operação da Cuba," no. 2011. p. 62, 2011.
- [55] R. Singhal, A. Chaubey, T. Sriksirin, S. Aphiwatrakul, S. S. Pandey, and B. D. Malhotra, "Immobilization of glucose oxidase onto Langmuir-Blodgett films of poly-3-hexylthiophene," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 3, pp. 275–279, 2003.
- [56] R. Y. N. Gengler *et al.*, "Large-yield preparation of high-electronic-quality graphene by a langmuir-schaefer approach," *Nano Micro Small*, vol. 6, pp. 35–39, 2010.
- [57] C.-Y. Kuo, M.-S. Su, G.-Y. Chen, C.-S. Ku, H.-Y. Lee, and K.-H. Wei, "Annealing treatment improves the morphology and performance of photovoltaic devices prepared from thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-based donor/acceptor conjugated polymers and CdSe nanostructures," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, pp. 2316–2322, 2011.
- [58] M. Morana *et al.*, "Nanomorphology and charge generation in bulk heterojunctions based on low-bandgap dithiophene polymers with different bridging atoms," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, pp. 1180–1188, 2010.
- [59] N. C. Klindtworth, "Semi - transparent , organic tandem solar cells for window applications by."
- [60] D. M. Mattox, "Chapter 6 - Vacuum Evaporation and Vacuum Deposition," in *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (Second Edition)*, 2010, pp. 195–235.

- [61] Y. Xu *et al.*, “Metal evaporation dependent charge injection in organic transistors,” *Org. Electron.*, vol. 15, pp. 1738–1744, 2014.
- [62] E. Epoxy, “Encapsulation Epoxy for Photovoltaics and OLEDs Datasheet PV & LED Encapsulation Process with Ossila Epoxy.”
- [63] W. F. Pacheco, F. S. Semaan, V. G. K. De Almeida, A. G. S. L. Ritta, and R. Q. Aucélio, “Voltametrias: Uma breve revis??o sobre os conceitos,” *Rev. Virtual Quim.*, vol. 5, no. 4, pp. 516–537, 2013.
- [64] L. Kaique and M. Roncaselli, “FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE DERIVADOS DO POLITIOFENO,” 2016.
- [65] M. J. Jackson, *Microfabrication and Nanomanufacturing*. 2006.
- [66] M. Foschini, “Síntese e determinação da afinidade eletrônica, potencial de ionização e energia de banda proibida de polímeros eletroluminescentes,” 2004.
- [67] M. Rikukawa, M. Nakagawa, K. Ishida, H. Abe, K. Sanui, and N. Ogata, “Electrical properties of conductive Langmuir-Blodgett films comprised of head-to-tail poly (3-hexylthiophene),” *Thin Solid Films*, vol. 284–285, pp. 636–639, 1996.
- [68] Z. Khattari, U. Langer, S. Aliaskarsohi, A. Ray, and T. M. Fischer, “Effects of soluble surfactants on the Langmuir monolayers compressibility: A comparative study using interfacial isotherms and fluorescence microscopy,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 31, pp. 1711–1715, 2011.
- [69] O. N. O. J. Marystela Ferreira, Wilker Caetano e Rosangela Itri, Marcel Tabak, “TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO PARA INVESTIGAR INTERAÇÕES NO NÍVEL MOLECULAR EM FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT (LB) Marystela Ferreira*,” *Química Nov. na Esc.*, vol. 28, pp. 502–510, 2005.
- [70] F. J. Pavinatto, “Interação entre quitosana e modelos de membrana celular : filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB),” 2010.
- [71] N. Reitzel *et al.*, “Self-assembly of conjugated polymers at the air/water interface. Structure and properties of Langmuir and Langmuir-Blodgett films of amphiphilic regioregular polythiophenes,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, pp. 5788–5800, 2000.
- [72] B. M. Nunes, “Fabricação e caracterização de filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett de derivados do politiofeno,” 2012.
- [73] Gareth Roberts, *Langmuir-Blodgett Films*, vol. 1. 1990.
- [74] E. A. da Silva, V. J. R. de Oliveira, M. L. Braunger, C. J. L. Constantino, and C. de A. Olivati, “Poly(3-octylthiophene)/stearic acid Langmuir and Langmuir-Blodgett films: preparation and characterization,” *Mater. Res.*, vol. 17, pp. 1442–1448, 2014.
- [75] Z. Li, K. H. Chiu, R. S. Ashraf, S. Fearn, R. Dattani, and H. Cheng, “Toward Improved Lifetimes of Organic Solar Cells under Thermal Stress : Substrate-Dependent Morphological Stability of PCDTBT : PCBM Films and Devices,” *Nat. Publ. Gr.*, no. October, pp. 1–9, 2015.
- [76] J. Z. Niu *et al.*, “Poly (3-dodecylthiophene) Langmuir-Blodgett films: Preparation and characterization,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 330, no. 1, pp. 62–66, 2008.
- [77] V. Álvarez-Venicio, M. Gutiérrez-Nava, O. Amelines-Sarria, E. Álvarez-Zauco, V. A. Basiuk, and M. P. Carreón-Castro, “Incorporation in Langmuir-Blodgett films of an amphiphilic derivative of fullerene C60 and oligo-para-phenylenevinylene,” *Thin Solid Films*, vol. 526, pp. 246–251, 2012.
- [78] G. L. Schulz *et al.*, “The PCPDTBT Family: Correlations between Chemical Structure, Polymorphism, and Device Performance,” *Macromolecules*, p. acs.macromol.6b01698, 2017.
- [79] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, and D. L. Anderson, “Design, synthesis, and

- control of conducting polymer architectures: structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes),” *J. Org. Chem.*, vol. 58, pp. 904–912, 1993.
- [80] C. Fabiano, “Modificações em heterojunções doador / aceitador para o aumento da eficiência de dispositivos fotovoltaicos orgânicos Modificações em heterojunções doador / aceitador para o aumento da eficiência de dispositivos fotovoltaicos orgânicos Cleber Fabiano do N,” 2016.
- [81] T.-A. Chen, X. Wu, and R. D. Rieke, “Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, pp. 233–244, 1995.
- [82] P. Lampman, K. Vyvyan, D. L. Pavia, and G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy*. 1973.
- [83] G. Chen, C. Chiang, D. Kekuda, S. Lan, C. Chu, and K. Wei, “Synthesis and Characterization of a Narrow-Bandgap Polymer Containing Alternating Cyclopentadithiophene and Diketo-Pyrrolo-Pyrrole Units for Solar Cell Applications,” *Polym. Chem.*, vol. 48, pp. 1669–1675, 2010.
- [84] E. Article *et al.*, “Chemical Science Effect of chiral 2-ethylhexyl side chains on chiroptical properties of the narrow bandgap conjugated polymers PCPDTBT and PCDTPT †,” *Chem. Sci.*, vol. 7, pp. 5313–5321, 2016.
- [85] C. Xia and R. C. Advincula, “Decreased Aggregation Phenomena in Polyfluorenes by Introducing Carbazole Copolymer Units,” *Macromolecules*, vol. 34, pp. 5854–5859, 2001.
- [86] T. F. C. C. BORGES and Preparação, “Preparação de azopolímeros líquido-cristalinos para a fabricação de filmes nanoestruturados . Preparação de azopolímeros líquido-cristalinos para a fabricação de filmes nanoestruturados .,” 2008.
- [87] A. F. Riul Jr., “Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de ligninas,” 1995.
- [88] S. L. Fronk, M. Wang, M. J. Ford, J. E. Coughlin, C.-K. Mai, and G. C. Bazan, “Effect of chiral 2-ethylhexyl side chains on chiroptical properties of the narrow bandgap conjugated polymers PCPDTBT and PCDTPT,” *Chem. Sci.*, vol. 7, no. 8, pp. 5313–5321, 2016.
- [89] J. P. de C. Alves, “Estudos fotofísicos e fotovoltaicos de sistemas polímero-fulereno e nanopartículas de CdSe,” 2011.
- [90] T. program of the E. P. 530379-T.-1-2012-1-L.-J. “Energy” Union;, “Study of semiconductors by UV-Vis spectroscopy,” *Guidelines for laboratory work*. pp. 1–15, 2012.
- [91] D. Vanossi, L. Cigarini, A. Giaccherini, E. Da Como, and C. Fontanesi, “An integrated experimental/theoretical study of structurally related poly-thiophenes used in photovoltaic systems,” *Molecules*, vol. 21, pp. 1–10, 2016.
- [92] W. G. Quirino, “Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β -dicetonatos de Terras-Raras.,” 2007.
- [93] T. Hassenkam and N. Reitzel, “Supramolecular organization of highly conducting organic thin films by the Langmuir – Blodgett technique,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 9, pp. 1975–1990, 1999.
- [94] A. D. Machado, “ESTUDO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM FILMES FINOS DE DERIVADOS DE POLITIOFENO,” 2015.
- [95] D. C. Bento, “CORRELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS HOMO E COPOLÍMEROS DOS POLI (3- ALQUILTIOFENOS) PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS CORRELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS HOMO E COPOLÍMEROS DOS POLI (3- ALQUILTIOFENOS) PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS,” 2017.
- [96] J. Roncali, R. Garreau, A. Yassar, P. Marque, F. Gamier, and M. Lemairet, “Effects of Steric Factors on the Electrosynthesis and Properties of Conducting Poly (3-alkylthiophenes),” *J. Phys. Chem*, vol. 91, no. 14, pp. 6706–6714, 1987.

- [97] S. Santosh *et al.*, “Ultrafast charge photogeneration in low band- gap semiconducting polymer based solid-state dye sensitized solar cell ... Ultrafast charge photogeneration in low band-gap semiconducting polymer based solid-state dye sensitized solar cell (sDSC),” *Light. Energy Environ.*, 2014.
- [98] S. Aldrich, “PCPDTBT average Mw 7,000-20,000 _ Sigma-Aldrich,” *PCPDTBT average Mw 7,000-20,000*, 2017. .
- [99] J. Seok *et al.*, “Efficient Organic Photovoltaics Utilizing Nanoscale Heterojunctions in Sequentially Deposited Polymer/fullerene Bilayer,” *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 1–9, 2015.
- [100] S. M. Sze and K. N. Kwok, *Physics of Semiconductor Devices*. 2006.
- [101] M. Spohner, “A study of the properties of electrical insulation oils and of the components of natural oils,” *Acta Polytech.*, vol. 52, pp. 100–105, 2012.
- [102] A. W. Wagutu, “Cyclopentadithiophene-Benzothiadiazole Polymer for Solar Cell Applications : Review,” vol. 6, no. October, pp. 919–944, 2016.
- [103] T. Blythe and D. Bloor, “Electrical properties of polymers,” in *Electrical properties of polymers*, 2005, p. 480.
- [104] F. T. Reis, D. Comedi, and I. Chambouleyron, “Steady-state photoconductivity of gallium- and indium-doped hydrogenated amorphous germanium thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 83, p. 353, 1998.
- [105] F. T. R. Orientador:, “Fotocondutividade dependente da temperatura em filmes finos de germânio amorfo hidrogenado dopados com gálio e arsênio,” 2001.
- [106] R. Hudej, M. Zavrtanik, J. N. Brownell, and G. Bratina, “Electrical conductivity in 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA),” *Mater. Tehnol.*, vol. 35, pp. 151–155, 2001.
- [107] PUC-Rio 0721357/CA, “Celulas solares semicondutoras.” .
- [108] K. Kaneto and W. Takashima, “Fabrication and characteristics of Schottky diodes based on regioregular poly (3-hexylthiophene)/ Al junction q,” vol. 1, pp. 355–361, 2001.
- [109] N. A. D. Yamamoto, “Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume,” 2014.
- [110] Y. Gu, C. Wang, and T. P. Russell, “Multi-Length-Scale Morphologies in PCPDTBT / PCBM Bulk-Heterojunction Solar Cells,” pp. 1–8, 2012.
- [111] S. Izawa, K. Hashimoto, and K. Tajima, “Synthesis , characterization , and photovoltaic properties of diketopyrrolopyrrole-oligothiophene / fullerene dyads,” *Synth. Met.*, vol. 162, pp. 2201–2205, 2012.
- [112] J. Mei *et al.*, “Self-Assembled Amphiphilic Diketopyrrolopyrrole-Based Oligothiophenes for Field-Effect Transistors and Solar Cells,” pp. 2285–2288, 2011.
- [113] S. Aldrich, “[6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester _99.” p. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldri>, 2018.
- [114] V. A. Online *et al.*, “Tuning the central fused ring and terminal units to type small molecules in solution-processed organic,” *J. Mater. Chem. A*, p. 10, 2016.
- [115] R. E. Hummel, *Electronic Properties of Materials, Fouth Edition*. 2011.
- [116] S. Gunes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, “Conjugated polymer-based organic solar cells,” *Chem. Rev.*, vol. 107, pp. 1324–1338, 2007.

APÊNDICE

Resultados obtidos dos dispositivos utilizando PEDOT:PSS na estrutura

As curvas (J vs V) com e sem iluminação para os dispositivos montados obtidos inicialmente estão representadas nas **Figuras (69, 70, 71 e 72)**, que pôde fornecer os valores para os cálculos das propriedades da célula solar, até sua eficiência [107].

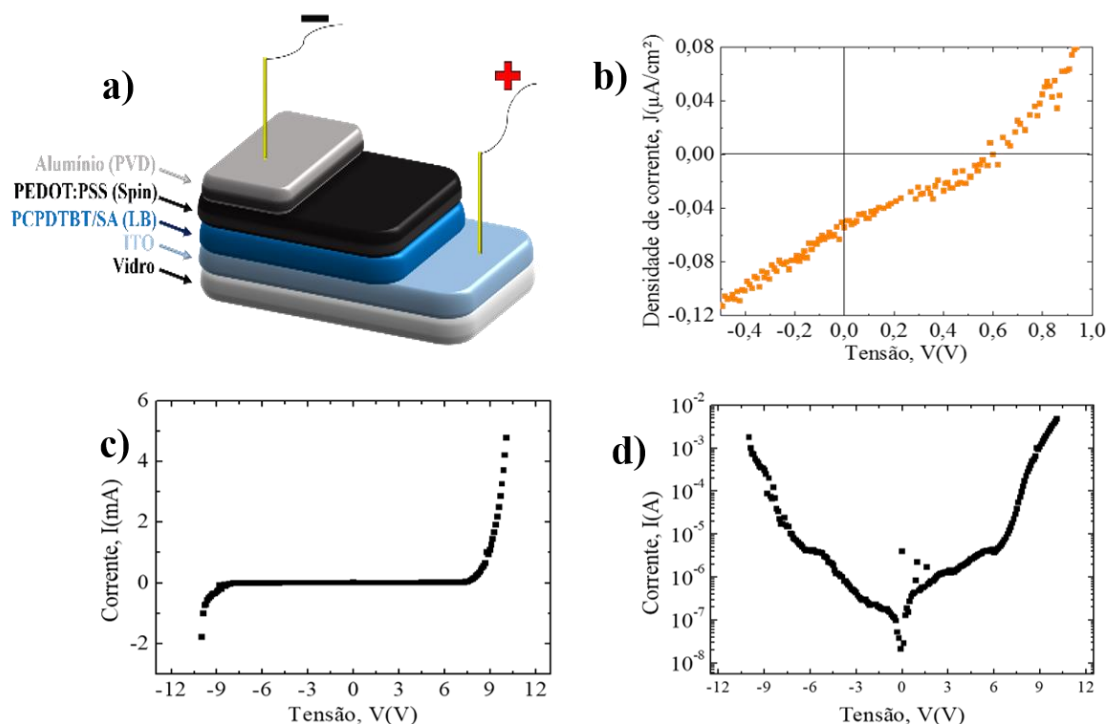


Figura 69 - a) Estrutura do OPV (LB) PCPDTBT/SA, Curvas (J vs V) das medidas; **b)** sob iluminação no simulador solar ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ -AM1,5). Medida (I vs V) realizada **c)** escuro, **d)** escala mono log.

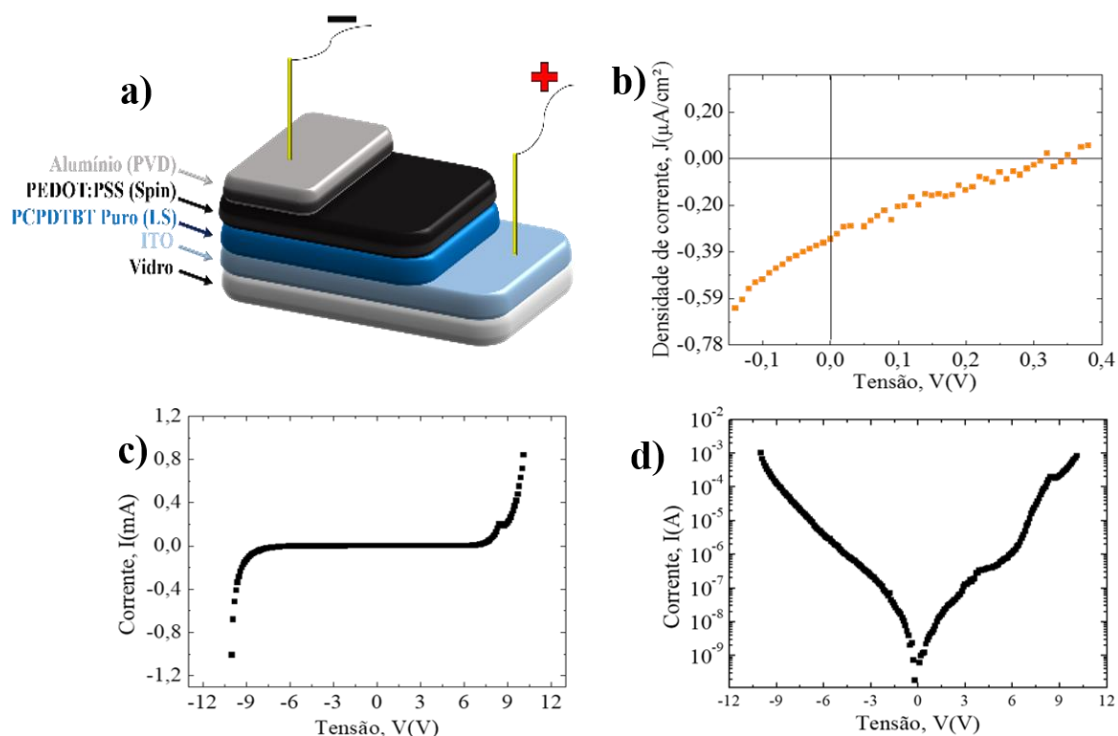


Figura 70 - a) Estrutura do OPV (LS) PCPDTBT Puro, Curvas (J vs V) das medidas; **b)** sob iluminação no simulador solar ($100\text{mW}/\text{cm}^2$ - AM 1,5). Medida (I vs V) realizada **c)** no escuro e **d)** sob escala mono log.

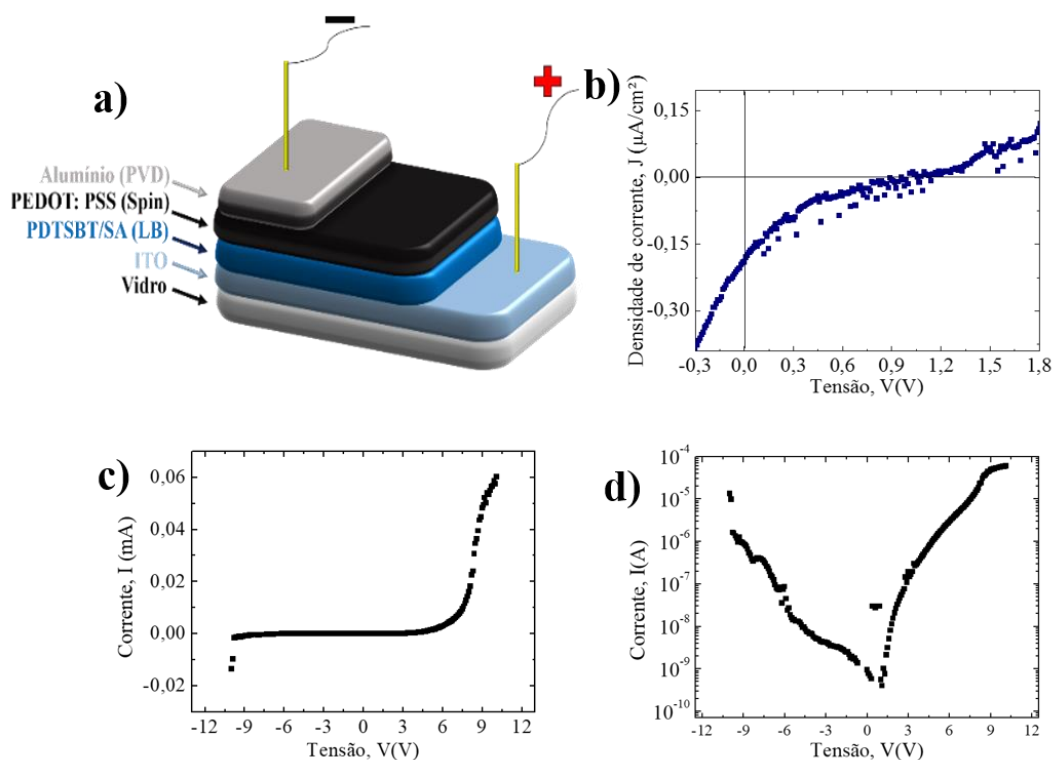


Figura 71 - a) Estrutura do OPV (LB) PDTSTBT/SA, Curvas (J vs V) das medidas; **b)** sob iluminação no simulador solar ($100\text{mW}/\text{cm}^2$ - AM 1,5). Medida (I vs V) realizada **c)** no escuro e **d)** sob escala mono log.

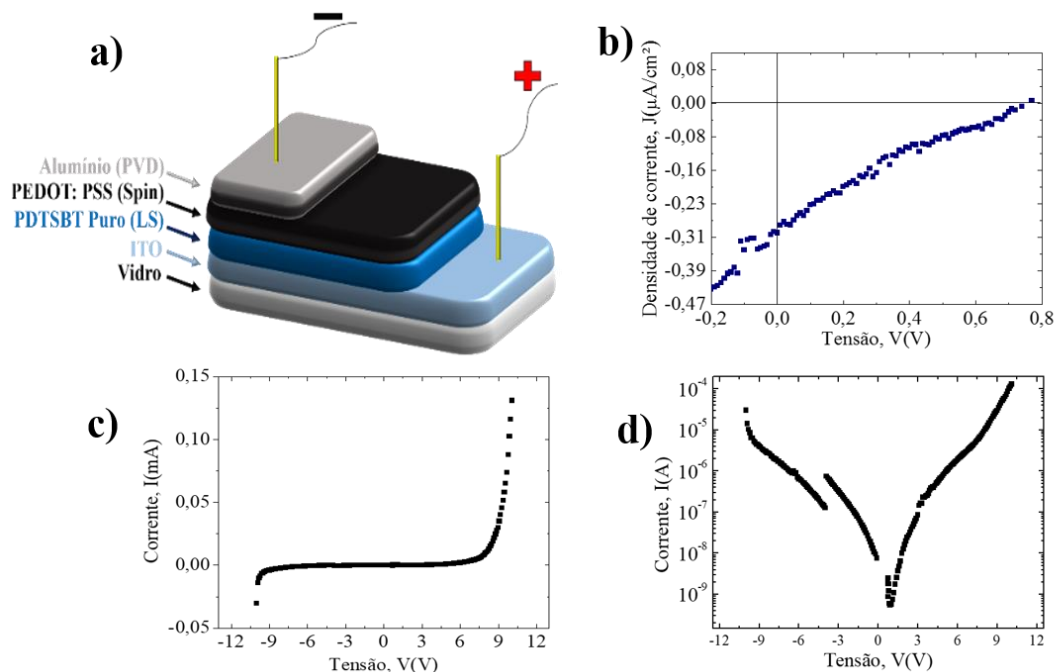


Figura 72 - a) Estrutura do OPV (LS) PDTSBT Puro, Curvas (J vs V) das medidas; **b)** sob iluminação no simulador solar (100mW/cm² - AM 1,5). Medida (I vs V) realizada **c)** no escuro e **d)** sob escala mono log.

Nas **Figuras 69, 70, 71 e 72** pode-se observar as medidas de cada um dos materiais e sua estrutura constituindo basicamente de; ITO/Polímero/PEDOT:PSS/Alumínio, onde a deposição das camadas ativas, do PEDOT:PSS e do eletrodo procederam conforme o estudo e caracterização já descrito de cada um dos materiais, sendo por *Langmuir Blodgett* e *Langmuir Schaefer*, *Spin Coating* e Evaporação respectivamente.

Os valores de RR para os quatro dispositivos OPVs, foram obtidos utilizando de tensão aplicada de -10 a 10V. Os valores calculados de RR estão apresentados na **Tabela 15**.

Tabela 15 - Valores de RR calculados para os dispositivos OPVs confeccionados.

Estrutura do dispositivo	Fator de retificação (RR)
PCPDTBT/SA LB	4,7
PCPDTBT Puro LS	0,83
PDTSBT/SA LB	6,2
PDTSBT Puro LS	4,3

Na primeira tentativa de confecção dos OPVs utilizando PEDOT:PSS observou-se baixos valores de RR e eficiência por parte dos dispositivos, isto quando se compara

a outros valores em estruturas de dispositivos orgânicos [108].

As curvas apresentaram um comportamento não ideal, o que resultou nos baixos valores **Tabela 16**, indicando alguns possíveis problemas nas amostras tais como: problemas em excitar cargas na camada ativa do OPV, não produzindo quantidade suficiente de éxcitons, e de falhas na coleta das cargas dissociadas em direção aos eletrodos [109].

Tabela 16 - Parâmetros das medidas realizadas nos OPVs e os valores calculados de potência e eficiência da célula.

	$J_{\max}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$V_{\max}$ (V)	J_{SC} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{OC} (V)	FF (%)	η (%)
PCPDTBT 2:1 (LB)	0,210	0,136	0,350	0,31	25,82	$2,86 \times 10^{-5}$
PCPDTBT Puro (LS)	0,032	0,367	0,048	0,60	41,16	$1,185 \times 10^{-5}$
PDTSBT 2:1 (LB)	0,083	0,360	0,181	1,02	16,18	$2,98 \times 10^{-5}$
PDTSBT Puro (LS)	0,159	0,307	0,302	0,76	21,27	$4,865 \times 10^{-5}$

Os valores de eficiência das células, apresentaram valores bem próximos com a mesma ordem de grandeza. Os dispositivos que utilizaram o polímero puro depositado por LS apresentaram valores ligeiramente maiores de FF, se comparado aos processados com ácido esteárico e depositados por LB.

Pode-se realizar uma análise das estruturas montadas nos dispositivos por meio dos diagramas de energia montados próximos do ideal, como a estrutura dos dispositivos com polímero PCPDTBT e PDTSBT.

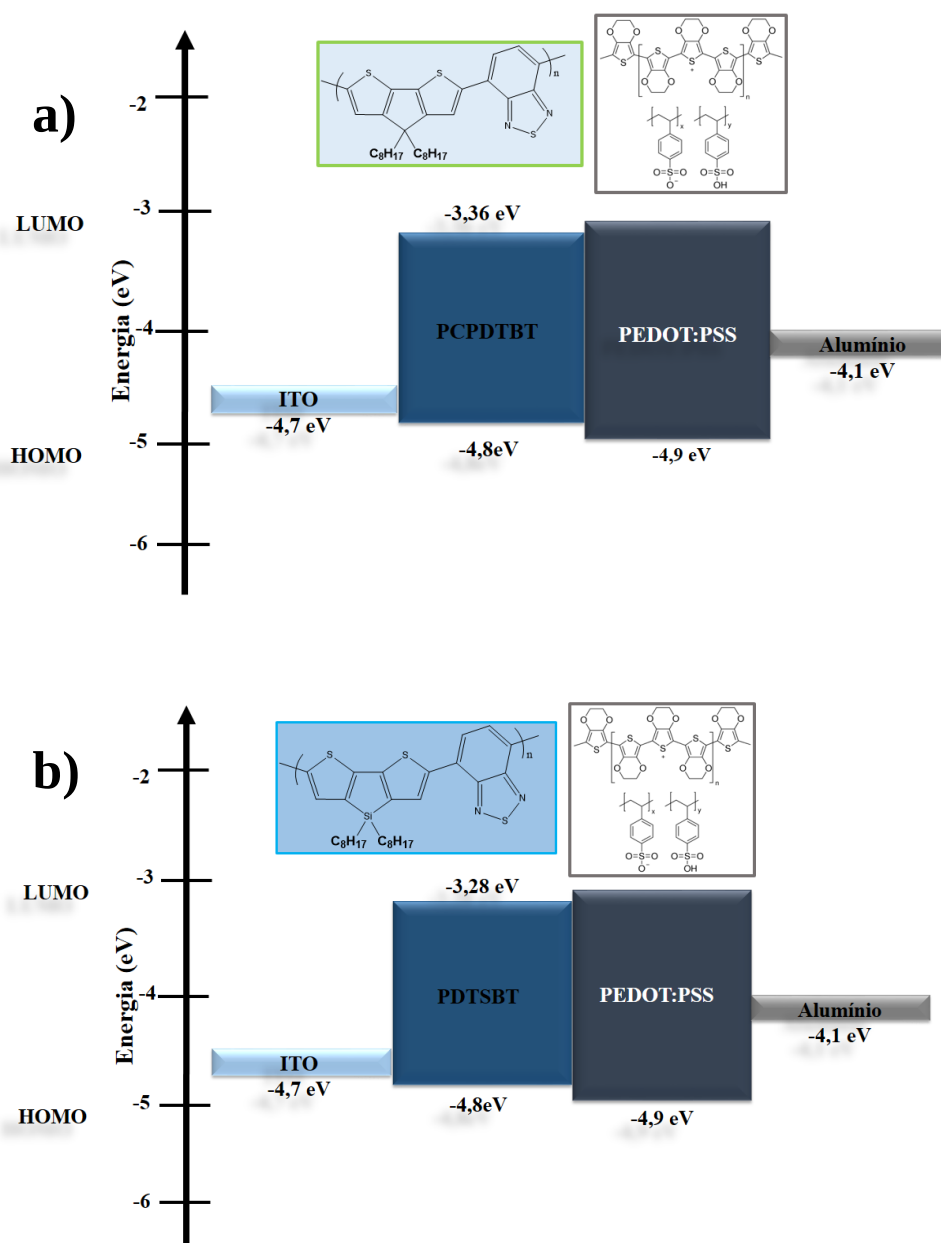


Figura 73 - Modelos dos diagrama de energia genérico das estruturas dos OPVs com PEDOT:PSS, com polímeros a) PCPDTBT, e b) PDTSBT.

Analisando-se as arquiteturas dos dispositivos, e considerando os dados obtidos do polímero processado por Langmuir, é normalmente feito uma inversão das estruturas montadas no dispositivo, onde se depositaria o PEDOT:PSS antes do polímero, porém como o intuito do trabalho é utilizar a técnica de Langmuir não seria possível devido a solubilidade do PEDOT:PSS em água, vendo que o material recoberto por PEDOT:PSS seria imerso repetidas vezes em subfase aquosa, impossibilitando este tipo de estrutura.