

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**ANDERSON EMANUEL XIMIM GAVIM**

**INFLUÊNCIA DE ÓXIDOS METÁLICOS E PEQUENAS MOLÉCULAS NA  
PERFORMANCE E ESTABILIDADE DE CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS**

**CURITIBA**

**2022**

**ANDERSON EMANUEL XIMIM GAVIM**

**INFLUÊNCIA DE ÓXIDOS METÁLICOS E PEQUENAS MOLÉCULAS NA  
PERFORMANCE E ESTABILIDADE DE CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS**

**Influence Of Metallic Oxides And Small Molecules On Organic Solar Cell  
Performance And Stability**

Tese apresentada como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciências, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Wilson José da Silva.  
Co-orientadora: Prof. Dra. Andréia Gerniski Macedo.

**CURITIBA**

**2022**



Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



ANDERSON EMANUEL XIMIM GAVIM

**INFLUÊNCIA DE ÓXIDOS METÁLICOS E PEQUENAS MOLÉCULAS NA PERFORMANCE E ESTABILIDADE  
DE CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS**

Trabalho de pesquisa de doutorado apresentado como requisito para obtenção do título de Doutor Em Ciências da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Fotônica Em Engenharia.

Data de aprovação: 17 de Agosto de 2022

Dr. Wilson Jose Da Silva, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

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

Carlos Eduardo Cava, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

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

Dr. Gregorio Couto Faria, Doutorado - Universidade de São Paulo

Dr. Jeferson Ferreira De Deus, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 19/08/2022.

Para minha Mãe, minha eterna Guardiã

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao meu orientador Prof. Wilson José da Silva e minha co-orientadora Prof<sup>a</sup>. Andreia Gerniski Macedo por todo o apoio, auxílio e paciência comigo.

A toda minha família pelo apoio e minha esposa Thays por toda paciência por eu viver viajando para São Carlos devido ao doutorado.

Ao Grupo de Polímeros da USP-SC, especialmente ao Prof. Roberto Mendonça Faria por permitir que utilizássemos suas instalações e por toda a paciência e ajuda nas diversas conversas que me ajudaram na discussão das caracterizações elétricas.

Também a Mariana, Edna, Josi, Fran e Prof. Douglas por todo o auxílio na confecção de dispositivos nas instalações do Grupo de Polímeros.

Ao Prof. Arandi Ginane Bezerra Jr. pela síntese de todas as nanopartículas utilizadas neste trabalho.

Ao meu amigo Edgar Henrique de Souza por toda a ajuda ao longo da última década.

Ao pessoal que passou pelos Laboratórios da UTFPR e auxiliaram de alguma maneira, em especial a Jaqueline, Sara, Eduardo e Marcio.

Ao Prof. Juan da UFMG pelo auxílio com as medidas de elipsometria.

Ao Prof. Abd. Rashid Mohd Yusoff por toda a ajuda e oportunidades proporcionadas.

Este trabalho foi financiado pela Fundação Araucária/Fundação Parque Tecnológico Itaipu (FPTI-BR, chamada FA 21/2018), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, bolsas PQ2 309907/2021-7, Equinor 440078/2019-9), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, PVEX 88881.171856/2018-01 e Código Financeiro 001) e Instituto Serrapilheira (concessão nº Serra-1709-17054).

## RESUMO

Células solares orgânicas (OSCs) baseiam-se em filmes finos de semicondutores orgânicos com propriedades interessantes como baixo peso, baixa espessura, flexibilidade, alta transparência, fácil processabilidade e abundância de materiais que podem ser utilizados, quando comparados com outras tecnologias comerciais. No entanto, esses dispositivos ainda requerem esforços para aumentar a estabilidade de operação. Esta tese tem como foco materiais e processos que contribuam para o aumento da estabilidade de funcionamento em atmosfera ambiente. Estas modificações foram aplicadas na camada ativa e camadas intermediárias. As OSCs foram construídas utilizando derivados de perileno diimida como aceitadores de elétrons, especificamente o N,N'-Bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) (PDIC5), um material promissor devido à estabilidade química e baixo custo. O dispositivo otimizado ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PDIC5(CN 0,5%)/Ca/Al apresentou  $\eta$  de 2%. Portanto, para entender o efeito do aditivo CN na camada ativa, os filmes da camada ativa foram analisados por AFM, absorvância UV-Vis e as alterações nas propriedades ópticas foram analisadas pelo método de matriz de transferência (TMM). As imagens de AFM apontaram que a superfície do filme de PTB7-Th:PDIC5 é composta por nanoestruturas com comprimento de 500 nm e diâmetro de 100 nm, resultando em  $R_{rms}$  de 13 nm. Mudanças significativas na morfologia foram observadas no filme de PTB7-Th:PDIC5(CN 0,5%), a superfície do filme é mais homogênea, sem agregados microdimensionados visíveis e apresentou menor valor  $R_{rms}$  de 7 nm. Os espectros UV-VIS adquiridos do filme de PTB7-Th:PDIC5(CN 0,5%) apontaram maior absorvância quando comparados com o filme sem aditivo (sem CN). Este resultado pode estar relacionado com a redução da refletância/espalhamento da luz decorrente da redução da rugosidade da superfície. Além disso, como os espectros de absorvância apresentaram mudanças nas bandas de absorvância, inclusive com mudanças na cor do filme (de bordo claro para azul), as mudanças nas propriedades ópticas foram avaliadas com o método teórico denominado método de matriz de transferência (TMM), este método permite obter o perfil de absorção e a intensidade do campo elétrico óptico ao longo do dispositivo. Além disso, este modelo leva em conta os valores experimentais do índice de refração ( $n$ ) e coeficiente de extinção ( $k$ ) para simular a distribuição espacial do campo elétrico e fornecer informações sobre os parâmetros fotovoltaicos, por exemplo, a densidade de corrente máxima ( $J_{sc\_max}$ ) que pode ser alcançada. Para tanto, espectros  $n$  e  $k$  foram adquiridos por espectroscopia de elipsometria de filmes finos PTB7-Th:PDIC5 e PTB7-Th:PDIC5(CN 0,5%). Os resultados apontaram que variando a espessura do PTB7-Th:PDIC5 o  $J_{sc\_max}$  é da ordem de 16-19 mA/cm<sup>2</sup> com espessura da ordem de 120-150 nm. Os valores experimentais de  $J_{sc}$  foram de 2,2 mA/cm<sup>2</sup> a 8,2 mA/cm<sup>2</sup> de dispositivos com camadas ativas PTB7-Th:PDIC5 e PTB7-Th:PDIC5(CN 0,5%), respectivamente. Portanto, comparando com o limite teórico de  $J_{sc}$ , este parâmetro pode ser melhorado por otimizações na morfologia e interfaces para melhorar o transporte e coleta de cargas nos eletrodos. Com relação à influência da camada intermediária na estabilidade, este trabalho substituiu a camada convencional de transporte de buracos de PEDOT:PSS foi substituída por filmes finos de MoO<sub>3</sub> NPs produzidos pelo método de spray ultrassônico a partir de suspensões aquosas de nanopartículas produzidas por Ablação a Laser em Líquidos (LASIS). Este método permitiu a produção de filmes finos com espessura controlada (~ 2 nm), tempos de deposição curtos (40 s) e grandes áreas. As MoO<sub>3</sub> NPs resultantes são suspensas em água com tamanho médio de 23 nm. Posteriormente, para produzir camadas de

injeção de buracos (HIL) para células solares, essas nanopartículas foram processadas como filmes finos em substrato de óxido de índio e estanho (ITO)/vidro usando deposição por spray ultrassônico, que permite deposição rápida e uniforme em grandes áreas com espessura controlável e baixa rugosidade; a água é removida aquecendo o substrato durante o processamento. Além disso, imagens de microscopia eletrônica de varredura apontaram que o fundo dos filmes é composto principalmente por pequenas nanopartículas. Posteriormente, as células solares otimizadas de ITO/MoO<sub>3</sub> NPs/PTB7:PC<sub>71</sub>BM/Ca/Al exibiram tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) de 0,75V, densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ) de 13mA/cm<sup>2</sup>, fator de preenchimento (FF) de 58 % e eficiência de conversão de energia ( $\eta$ ) de 5,7% sob iluminação AM1.5, apresentando maior estabilidade quando comparado com dispositivos com camada transportadora de buracos de PEDOT:PSS. Como o método LASiS não requer o uso de precursores/solventes orgânicos, é uma rota verde para produzir NPs de MoO<sub>3</sub>. Além disso, a deposição por spray ultrassônico é um método versátil para obter filmes finos homogêneos e transparentes a partir de nanopartículas suspensas em água. A resposta das células solares orgânicas apontou o potencial uso desses procedimentos para produzir camadas de injeção de buracos para dispositivos fotovoltaicos. Portanto, ambos os assuntos estudados nesta tese, PDIC5 como aceitador de elétrons e o uso de MoO<sub>3</sub> NPs como HIL, são abordagens promissoras com benefícios para a estabilidade de operação de OSCs.

Palavras-chave: moléculas; nanopartículas; fotovoltaicos.

## ABSTRACT

Organic solar cells (OSCs) have been produced with organic semiconductors thin films with interesting properties such as low weight and thickness, flexibility, high transparency, easy processability and abundance of materials, when compared with other commercial technologies. However, these devices still require efforts to increase the operation stability in the ambient atmosphere. This thesis focused on materials and processes aiming to increase the stability in air. These procedures were applied at the active layer and intermediary layer, as follows. OSCs were built using perylene diimide derivatives as electron acceptors, specifically N,N'-Bis(3-pentyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) (PDIC5), a promising material due to its high thermal and chemical stability and low cost. The optimized ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PDIC5(CN 0.5 %)/Ca/Al device presented  $\eta$  of 2 %. Therefore, in order to understand the effect of the CN additive in the active layer, these films were probed by AFM, UV-Vis absorbance and changes in optical properties were analyzed using the transfer matrix method (TMM). AFM images pointed out that the PTB7-Th:PDIC5 film surface is composed of nanostructures with length of 500 nm and diameter of 100 nm, resulting in  $R_{rms}$  of 13 nm. Moreover, significant changes in morphology were observed in PTB7-Th:PDIC5(CN 0.5 %), this film surface is more homogeneous, without visible micro-sized aggregates and presented lower  $R_{rms}$  value of 7 nm. UV-VIS spectra acquired from PTB7-Th:PDIC5(CN 0.5 %) film pointed out increased absorbance when compared with the as cast film (without CN). This result may be related with a reduced reflectance/light scattering arising from reduced surface roughness. Moreover, since the absorbance spectra presented changes in the absorbance bands, inclusive with changes in the film color (from light bordeaux to blue), changes in optical properties were evaluated with theoretical method denoted as transfer matrix method (TMM), this allows to obtain the absorption profile and optical electric field intensity along the device. Moreover, this model takes in count the experimental values of refractive index  $n$  and extinction coefficient  $k$  to simulate the spatial distribution of the electrical field and provide information about photovoltaic parameters, for instance the maximum current density ( $J_{sc\_max}$ ) that can be achieved. For this purpose,  $n$  and  $k$  spectra were acquired through ellipsometry spectroscopy from PTB7-Th:PDIC5 and PTB7-Th:PDIC5(CN 0.5 %) thin films. The results pointed out that varying the thickness of the PTB7-Th:PDIC5 the  $J_{sc\_max}$  is at the order of 16-19 mA/cm<sup>2</sup> with thickness at the order of 120-150 nm. The experimental  $J_{sc}$  values were 2.2 mA/cm<sup>2</sup> to 8.2 mA/cm<sup>2</sup> from devices having PTB7-Th:PDIC5 and PTB7-Th:PDIC5(CN 0.5 %) active layers, respectively. Therefore, compared with the theoretical limit of  $J_{sc}$ , this parameter can be improved by optimizations in morphology and interfaces to improve the charge transport and collection at the electrodes. Concerning the influence of the intermediary layer in the stability, this work replaced the conventional PEDOT:PSS hole transporting layer by MoO<sub>3</sub> thin films produced by ultrasonic method from aqueous nanoparticles suspensions produced by Laser Ablation in Liquids. This method allowed the production of thin films with controlled thickness (~ 2 nm), short deposition times (40 s) and large areas. The resulting MoO<sub>3</sub> NPs are water suspended with an average size of 23 nm. Subsequently, to produce hole injection layers (HIL) for solar cells, these nanoparticles were processed as thin films onto indium tin oxide (ITO)/glass substrate using ultrasonic spray deposition, which allows fast and uniform deposition in large areas with controllable thickness and low roughness; the water is removed by heating the substrate during the processing. Moreover, scanning electronic microscopy images pointed out that the bottom of the films is mainly composed of small nanoparticles.



Thereafter, the optimized glass/ITO/MoO<sub>3</sub>NPs/PTB7:PC<sub>71</sub>BM/Ca/Al solar cells displayed open circuit voltage ( $V_{oc}$ ) of 0.75 V, short circuit current density ( $J_{sc}$ ) of 13 mA/cm<sup>2</sup>, fill factor (FF) of 58% and power conversion efficiency of 5.7% under AM1.5 illumination, presenting increased stability when compared with devices having polymeric hole transporting layer. Since LASiS method does not require the use of organic precursors/solvents, it is a green route to produce MoO<sub>3</sub> NPs. In addition, the ultrasonic spray deposition is a versatile method to achieve homogeneous and transparent thin films from water suspended nanoparticles. The organic solar cell response pointed out the potential use of these procedures to produce hole injection layers for photovoltaic devices. Therefore, both subjects studied in this thesis, PDIC5 as electron acceptor and the use of MoO<sub>3</sub> NPs as HIL, are promising approaches with benefits for the operation stability of OSCs.

Keywords: molecules; nanoparticles; photovoltaics.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Representação a) das ligações  $\sigma$  entre os orbitais  $sp^2$  hibridizados e das ligações  $\pi$  entre os orbitais  $p_z$  sem hibridização em átomos de carbono e b) formação dos orbitais ligantes e anti-ligantes em um semicondutor orgânico 21
- Figura 2: Espectros de absorvância do P3HT e PTB7-Th sobrepostos ao espectro de emissão AM1.5G do Sol [66]. .....24
- Figura 3: a) Estrutura de uma OSCs BHJ, onde ETL é a camada intermediária transportadora de elétrons (do inglês, electron transport layer) e HTL é a camada intermediária transportadora/injetora de buracos (do inglês, hole transport layer) b) Representação de uma área selecionada da camada ativa, onde percebe-se a dissociação do éxciton na interface doador:aceitador.....26
- Figura 4: Representação das estruturas químicas dos principais materiais utilizados.....32
- Figura 5: Geometrias das células solares utilizadas com PDIC5 como aceitador de elétrons (Vidro/ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/Polímero:PDIC5(~120 nm)/Ca(15 nm)/Al(70 nm)) .....35
- Figura 6: Esquema de deposição ultrassônica de nanopartículas de  $MoO_3$  a partir de uma suspensão aquosa. ....37
- Figura 7: Geometrias das células solares a)Vidro/ITO/PTB7:PC<sub>71</sub>BM/Ca/Al, b) Vidro/ITO/PEDOT:PSS/PTB7: PC<sub>71</sub>BM /Ca/Al e c)Vidro/ITO/  $MoO_3$  NPs/PTB7:PC<sub>71</sub>BM /Ca/Al.....38
- Figura 8: Representação das células e os contatos para obtenção das curvas JxV no escuro e claro. (Cam. Int. representa as camadas intermediárias HTL (PEDOT:PSS) ou HIL ( $MoO_3$  NPs).....39
- Figura 9: Curva característica típica da densidade de corrente por tensão (JxV) para um dispositivo fotovoltaico ideal no escuro (linha pontilhada) e sob iluminação (linha contínua), indicando os parâmetros  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  e FF (Q = quadrante),.....40
- Figura 10: Diagrama de níveis de energia dos materiais usados nas OSCs de geometria (ITO/PEDOT:PSS/\*:PDIC5/Ca/Al), o PC<sub>71</sub>BM é apresentado como

aceitador de referência ao PDIC5, mostrando níveis de energia compatíveis. * representa os materiais doadores, PTB7-Th, PTB7 e PBDTTT-CT. ....	46
Figura 11: Absorbância dos filmes de PTB7:PDIC5 (1 % CN), PBDTTT-CT:PDIC5 (1 % CN) e PTB7-Th:PDIC5 (0,5% CN). ....	48
Figura 12: Espectros de absorvância UV-VIS dos filmes de a) PDIC5, b) PTB7-Th e c) PTB7-Th:PDIC5, com 0,5 % CN (linha preta) e sem CN (linha azul) como aditivo.....	49
Figura 13: a) Visão superior e b) lateral da molécula de PDIC5, otimizada através de simulações por DFT. ....	50
Figura 14: Agregados tipo H e tipo J da molécula PDIC5.....	50
Figura 15: Representação da distribuição dos agregados de PDIC5 na blenda PTB7-Th:PDIC5 sem e com o uso do aditivo CN.....	51
Figura 16: Espectros do a) índice n e b) coeficiente k dos filmes de PTB7- Th:PDIC5 0,5% CN (linhas sólidas) e 0.0 % CN (linhas pontilhadas).....	52
Figura 17: Imagens de perfilometria ótica dos filmes de a) PTB7:PDIC5 (1 % CN), b) PBDTTT-CT:PDIC5 (1% CN) e c) PTB7-Th:PDIC5 (0,5 % CN). ....	53
Figura 18: Imagens de topografia obtidas por AFM de filmes finos de a) PDIC5, b) PDIC5 (0,5 % CN), c) PTB7-Th e d) PTB7-Th (0,5 % CN). Barra de escala de 500 nm.....	55
Figura 19: Imagens topografia (esquerda) e fase (direita) obtidas por AFM dos filmes de PTB7-Th:PDIC5 a-b) sem aditivo e c-d) 0,5 % CN (v/v). Barra de escala de 500 nm.....	56
Figura 20: Curvas JxV adquiridas a) no escuro e b) sob iluminação em condições AM1.5G. Em b) As linhas pontilhadas são ajustes teóricos da equação do circuito equivalente (Equação 3). ....	57
Figura 21: Parâmetros fotovoltaicos a) $V_{oc}$ , b) $J_{sc}$ , c) FF, d) $R_s$ , e) $R_{sh}$ e f) $\eta$ em função da concentração de CN usado na preparação das camadas ativas com proporção D:A 1:1 e 1:2. As barras de erro foram calculadas a partir do desvio padrão da média de 12 amostras de cada condição.....	59

<b>Figura 22: Diagrama esquemático do comportamento da luz nas interfaces e a formação dos campos elétricos resultantes propagantes E+ e contrapropagantes E-.....</b>	<b>61</b>
<b>Figura 23: Intensidade do Campo Elétrico para os comprimentos de onda 465 nm e 625 nm.....</b>	<b>62</b>
<b>Figura 24: Visão lateral da distribuição do campo elétrico na camada ativa de PTB7-Th:PDIC5 com espessuras de 80 nm, 100 nm, 120 nm e 150 nm .....</b>	<b>63</b>
<b>Figura 25: Coeficiente de absorção adquirido de filmes finos de PTB7-Th:PDIC5 (1:1) sendo 0.0 % CN (linha azul) e 0,5% CN (linha preta).....</b>	<b>64</b>
<b>Figura 26: a) Taxa de geração de excitons e b) J<sub>sc</sub> simulado para diferentes espessuras da camada ativa.....</b>	<b>65</b>
<b>Figura 27: Espectro Raman das Nanopartículas de MoO<sub>3</sub> (linha vermelha) e da referência para MoO<sub>3</sub> (pontilhadas preta) e MoO<sub>2</sub> (pontilhadas verde) ambas retiradas da base de dados RRUFF™ Project [144]......</b>	<b>68</b>
<b>Figura 28: Imagem de MEV de filmes depositados por dropcasting de nanopartículas de a) MoO<sub>3</sub> e b) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ambos depositados com substratos aquecidos a 100 °C.....</b>	<b>69</b>
<b>Figura 29: Imagens de AFM de nanopartículas de a) MoO<sub>3</sub> e b) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, obtidos por deposição ultrassônica com tempo de deposição de 5 minutos e substratos aquecidos a 80 °C.....</b>	<b>70</b>
<b>Figura 30: Imagens de MEV dos filmes de MoO<sub>3</sub> NPs obtidos por deposição ultrassônica com tempos de deposição de a) 40 e b) 60 em substrato aquecido a 120 °C. ....</b>	<b>71</b>
<b>Figura 31: Representação dos substratos, exemplificando as áreas selecionadas para análise dos filmes obtidos por deposição ultrassônica das nanopartículas de MoO<sub>3</sub>.....</b>	<b>72</b>
<b>Figura 32: Espessura em função da temperatura do substrato, para os tempos de deposição de 40, 60 e 100 segundos.....</b>	<b>73</b>

<b>Figura 33: <math>R_{rms}</math> em função da temperatura do substrato, para os tempos de deposição de 40, 60 e 100 segundos.....</b>	<b>74</b>
<b>Figura 34: Espessura em função do tempo de deposição, com o substrato aquecido a 120°C.....</b>	<b>75</b>
<b>Figura 35: <math>R_{rms}</math> em função do tempo de deposição, com o substrato aquecido a 120°C. ....</b>	<b>76</b>
<b>Figura 36: Imagens de a) Topografia e b) Fase por AFM dos filmes de nanopartículas de <math>MoO_3</math> obtidos por deposição ultrassônica com tempo de deposição de 60s e substrato aquecido a 120°C.....</b>	<b>77</b>
<b>Figura 37: Perfis de seção transversal do filme de <math>MoO_3</math> NPs com tempo de deposição de 60 s e substrato aquecidos a 120°C, as medidas foram realizadas com AFM, Dektak e perfilômetro ótico. ....</b>	<b>77</b>
<b>Figura 38: Curva JxV adquirida do dispositivo ITO/<math>MoO_3</math> NPs (120 nm)/ITO.....</b>	<b>79</b>
<b>Figura 39: Espectro UV-VIS da absorbância das nanopartículas de <math>MoO_3</math> sintetizadas por LASIS em solução (linha pontilhada) e filme (linha sólida). Inset: Tauc Plot utilizado para determinar o gap ótico de energia do material.....</b>	<b>80</b>
<b>Figura 40: Absorbância normalizada de PTB7: <math>PC_{71}BM</math> (linha sólida preta), emissão solar (AM1.5) normalizada (linha pontilhada cinza) e espectro de reflectância difusa do filme de <math>MoO_3</math> NPs sobre vidro (linha sólida vermelha).</b>	<b>81</b>
<b>Figura 41: Diagrama de níveis de energia e a estrutura do dispositivo (Vidro/ITO/<math>MoO_3</math> NPs/PTB7:<math>PC_{71}BM</math>/Ca/Al). No diagrama de níveis de energia a cor azul indica o elétron extraído do homo do PTB7 para a banda de condução do <math>MoO_3</math>, enquanto a cor vermelha mostra o éxciton (par elétron-buraco) fotogerado.....</b>	<b>82</b>
<b>Figura 42: Curva da densidade de corrente em função da tensão das células com Nanopartículas de <math>MoO_3</math> (Vidro/ITO/<math>MoO_3</math> NPs/PTB7:<math>PC_{71}BM</math>/Ca/Al) com PEDOT:PSS como HTL (Vidro/ITO/PEDOT:PSS/PTB7:<math>PC_{71}BM</math>/Ca/Al) e sem HTL (Vidro/ITO/PTB7:<math>PC_{71}BM</math>/Ca/Al). As linhas pontilhadas mostram os Ajustes teóricos do circuito equivalente das células, utilizando da Equação 3. ....</b>	<b>83</b>

**Figura 43: Parâmetros fotovoltaicos normalizados das células solares orgânicas tendo as nanopartículas de MoO<sub>3</sub> como HIL, PEDOT:PSS como HTL e sem HTL em função do tempo de exposição ao ar. ....85**

## LISTA DE SIGLAS

EPE	Empresa de Pesquisa Energética
AIE	Agência Internacional de Energia
OSCs	Células solares orgânicas, do inglês <i>organic solar cells</i>
MoO <sub>3</sub> NPs	Nanopartículas de trióxido de molibdênio
PEDOT:PSS	<i>Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)</i>
HOMO	Orbital molecular ocupado com energia maior energia
LUMO	Orbital molecular não ocupado com menor energia
P3HT	<i>Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)</i>
Bis-PDI-T-BuO	<i>1,10-bis(n-butoxyl)-7,70-(2,5-thienyl)bis-PDI</i>
PBDTTT-CT	<i>poly[[4,8-bis[5-(2-ethylhexyl)-2-thienyl]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][2-(2-ethyl-1-oxohexyl)thieno[3,4-b]thiophenediyl]]</i>
PDIC5	<i>N,N'-Bis(3-pentyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide)</i>
DIO	diodooctane
PTCDA	<i>34,910-perylenetetracarboxylic dianhydride</i>
PTB7-Th	<i>Poly([2,6'-4,8-di(5-ethylhexylthienyl)benzo[1,2-b:3,3-b']dithiophene]{3-fluoro-2[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl})</i>
CN	cloronaftaleno
SVA	<i>solvent vapor annealing</i>
PCDTBT	<i>poly(N-9'-hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole))</i>
PC <sub>70</sub> BM	<i>[6,6]-phenyl-C71-butyric acid methyl ester</i>
HTL	<i>hole transport layer</i>
ETL	<i>electron transport layer</i>
R2R	Método por rolos ( <i>roll-to-roll</i> )
BHJ	Heterojunção de volume

$V_2O_5$	Pentóxido de vanádio
HIL	Camada injetora de buracos
ITO	óxido de índio-estanho
LASIS	ablação a laser em solução
<i>DFT</i>	<i>density function theory</i>
<i>TMM</i>	Método de matriz de transferência



# SUMÁRIO

<b>Capítulo 1: Introdução</b> .....	19
1.1 Células Solares Orgânicas .....	21
1.2 Processos de degradação em OSCs .....	27
1.3 Procedimentos adotados para o aumento da estabilidade de OSCs .....	30
1.4 Objetivos .....	31
<b>Capítulo 2: Metodologia</b> .....	32
2.1 Materiais .....	32
2.2 Procedimento Experimental .....	33
2.2.1 Preparação dos substratos de Vidro/ITO .....	33
2.2.2 Células com Perileno Diimida (PDI) como Aceitador de elétrons .....	34
2.2.2.2 Camada Ativa modificada com PDIC5 .....	35
2.2.3 Células com MoO <sub>3</sub> como <i>Hole Injection Layer</i> (HIL) .....	36
2.2.3.1 Síntese das Nanopartículas de Trióxido de Molibdênio (MoO <sub>3</sub> NPs) .....	36
2.2.3.2 Preparação das Células Solares com MoO <sub>3</sub> como HIL .....	36
2.2.3.3 Produção de filmes de MoO <sub>3</sub> por deposição ultrassônica: .....	36
2.2.3.4 Camada Ativa e Eletrodos Superiores .....	38
2.2.4.1 Caracterização Elétrica .....	39
2.2.4.2 Simulações pelo Método da Matriz de Transferência .....	42
2.2.4.3 Raman .....	44
2.2.4.4 Espectroscopia de Transmitância UV-VIS .....	44
2.2.4.5 Microscopia de força atômica (AFM) .....	44
2.2.4.6 MEV .....	45
2.2.4.7 Perfilometria óptica .....	45

<b>Capítulo 3: Perileno como Aceitador de Elétrons</b> .....	46
3.1 Propriedades óticas das camadas ativas .....	47
3.2 Morfologia das camadas ativas .....	53
3.3 Resposta Fotovoltaica .....	57
3.4 Simulação por TMM .....	61
<b>Capítulo 4: MoO<sub>3</sub> como Camada Intermediária</b> .....	67
4.1 Caracterização óptica das suspensões de MoO <sub>3</sub> NPs e filmes depositados por <i>dropcasting</i> .....	67
4.2 Caracterização Morfológica dos filmes finos de MoO <sub>3</sub> obtidos por Deposição Ultrassônica .....	69
4.3 Caracterização elétrica e ótica do MoO <sub>3</sub> NPs .....	78
4.4 Aplicação de MoO <sub>3</sub> NPs em OSCs como camada intermediária .....	82
<b>5 Conclusões</b> .....	87
<b>6 Trabalhos Futuros</b> .....	91
<b>LISTA DE PUBLICAÇÕES</b> .....	92
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	94
<b>Anexo A - Caracterização da suspensão de MoO<sub>3</sub> NPs feita pelo Grupo FOTONANOBIO</b> .....	109
<b>Anexo B - Imagens de MEV dos filmes finos de MoO<sub>3</sub> NPs processados por deposição ultrassônica</b> .....	111
<b>Anexo C – Caracterização de células com MoO<sub>3</sub> NPs e PDIC5</b> .....	112

## Capítulo 1: Introdução

A demanda energética mundial segue a tendência do aumento populacional e crescimento econômico. Por exemplo, de acordo com a Empresa de Pesquisa Energética (EPE), em 2019, o Brasil teve consumo de energia elétrica da ordem de 482 TWh, que corresponde a um aumento de 1,6% em relação a 2018 [1]. Mundialmente, de acordo com a Agência Internacional de Energia (AIE), estima-se que a demanda energética siga a taxa de aumento da ordem de 1% até 2040 [2]. No Brasil, a atual capacidade de geração de energia instalada é de cerca de 170 GW. No entanto, as principais fontes de energia correspondem às hidrelétricas (~64 %) e fontes não renováveis como carvão, gás natural e derivados de petróleo (~13 %) [3]. Entretanto, de acordo com a AIE, a matriz energética mundial é altamente dependente de fontes não renováveis, sendo responsáveis por 80 % (~156.5 TWh) da demanda energética mundial em 2019 [4].

Devido a disponibilidade limitada das fontes não renováveis e questões ambientais, especificamente no caso das hidrelétricas, há a necessidade de novas fontes para geração de energia limpa e, portanto, a energia solar tem sido explorada como uma alternativa promissora [5]. No Brasil, a energia fotovoltaica representa cerca de 1,1 % da matriz energética, com crescente capacidade de geração. Por exemplo, em 2018 a produção foi de 3,641 GWh e em 2019 passou para 6,650 GWh, o que representa um aumento percentual de 92,1 % [1]. Ao longo de 2019 foram instalados mais de 110 mil sistemas fotovoltaicos de mini e microgeração, correspondendo a investimento de R\$ 4,8 bilhões e 15 mil profissionais trabalhando na área [6].

Neste contexto, os pesquisadores têm atuado no desenvolvimento de novos materiais [7–9], aumento da eficiência de conversão de energia ( $\eta$ ) [10–12], estabilidade [13–15] e redução custo-benefício [16], das células solares. Recentes avanços em células solares orgânicas (OSCs<sup>1</sup>) têm mostrado vantagens como baixo peso [17], menor espessura [18,19], flexibilidade [20,21], transparência [22,23], fácil

---

<sup>1</sup> Células solares orgânicas, do inglês *organic solar cells*.

processabilidade e abundância de materiais que podem ser utilizados [16,24], quando comparadas com as tecnologias comerciais. Estes fatores reduzem custos com produção e mão de obra para geração de energia, quando comparados a outros tipos de células solares, como células de silício [25], ou com base em perovskita [26]. Uma informação relevante é que cada metro quadrado de OSC evita a emissão de 120 kg de CO<sub>2</sub> por ano [27], portanto, o uso de energia fotovoltaica permite a expansão da matriz energética de forma ambientalmente sustentável.

No entanto, as OSCs apresentam baixos valores de  $\eta$  [28], estabilidade reduzida [14,29] e propriedades eletrônicas como a alta energia de ligação do éxciton (0,1-1,4 eV) [30], que leva a uma tendência dos éxcitons recombinarem à temperatura ambiente, tais éxcitons recombinados não contribuem para a conversão de energia [28], diminuindo a eficiência da célula.

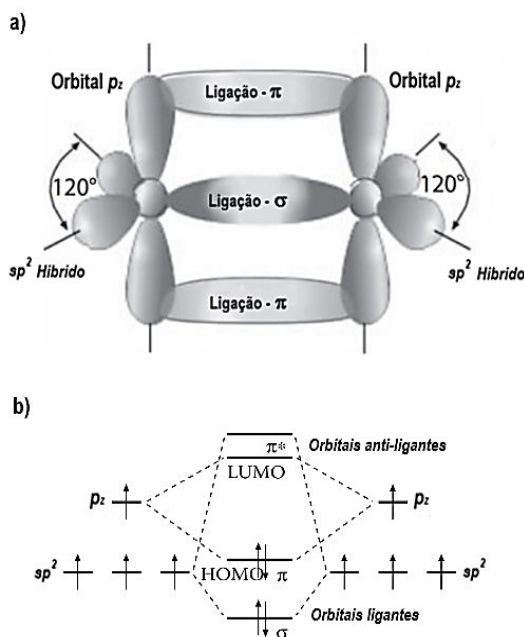
Nesta tese serão abordados novos materiais e métodos que impactam positivamente na estabilidade e eficiência da OSC. Especificamente no capítulo 3 será abordado a modificação da camada ativa de OSCs, utilizando de derivados de perileno diimida como material aceitador de elétrons, pois são materiais que apresentam propriedades interessantes, como eletroafinidade com materiais doadores [31–33], alta estabilidade térmica e química [34] e baixo custo(\$75,30/grama) [35,36].

O capítulo 4 contém resultados referentes às modificações na camada injetora de buracos, utilizando nanopartículas de trióxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub> NPs). Dentre as propriedades interessantes para aplicação em OSCs do MoO<sub>3</sub>, a diminuição da recombinação de cargas e da resistência na interface com a camada ativa e o anodo [37,38], o que aumenta a eficiência do eletrodo em coletar/injetar cargas positivas no dispositivo. O MoO<sub>3</sub> possui função trabalho igual a 5,1 eV [37] mesmo valor associado à função trabalho do *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)* (PEDOT:PSS) [39], material largamente utilizado como camada intermediária entre camada ativa e anodo de OSCs, o que indica um potencial uso das MoO<sub>3</sub> NPs com a mesma finalidade. Ainda nesse capítulo serão apresentados resultados sobre um processo de deposição ultrassônica de filmes finos, resultando em estruturas finas, uniformes e com controle de espessura, partindo de suspensões aquosas de nanopartículas de óxidos metálicos.

## 1.1 Células Solares Orgânicas

As OSCs são dispositivos fotovoltaicos baseados em filmes finos semicondutores orgânicos [40]. Estes materiais semicondutores tem como característica a alternância de ligações duplas e simples entre átomos de carbono adjacentes ao longo de suas estruturas químicas, onde a diferença de comprimento entre as ligações duplas e simples dão origem as suas propriedades semicondutores [40]. A alternância dessas ligações duplas e simples são formadas por orbitais híbridos  $sp^2$ , composto por um orbital tipo s, combinado com orbitais  $p_x$  e  $p_y$ , enquanto o orbital  $p_z$  é deixado sem hibridização [28], os orbitais hibridizados apresentam um ângulo de  $120^\circ$  entre eles, no mesmo plano molecular. Enquanto o orbital  $p_z$ , sem hibridização, irá se encontrar com seu eixo no plano perpendicular ao da molécula [28], os orbitais hibridizados  $sp^2$  formam ligações covalentes (orbitais  $\sigma$ ), enquanto os orbitais  $p_z$  (orbitais  $\pi$ ) se sobrepõem, formando as ligações  $\pi$  [28], a Figura 1a representa a formação dessas ligações  $\pi$  e  $\sigma$  entre os orbitais sem hibridização e hibridizados em átomos de carbonos de uma molécula de benzeno.

**Figura 1: Representação a) das ligações  $\sigma$  entre os orbitais  $sp^2$  hibridizados e das ligações  $\pi$  entre os orbitais  $p_z$  sem hibridização em átomos de carbono e b) formação dos orbitais ligantes e anti-ligantes em um semicondutor orgânico**



Fonte: Adaptado de [28]

Os elétrons situados nos orbitais  $\pi$  são delocalizados ao longo da estrutura da molécula, são esses elétrons os responsáveis pela corrente elétrica em semicondutores orgânicos (também conhecidos como semicondutores conjugados) [28].

A sobreposição de dois orbitais  $p_z$ , dão origem a dois orbitais  $\pi$  conhecidos como orbitais  $\pi$  (orbitais ligantes) e  $\pi^*$  (orbitais anti-ligantes) [42], no estado fundamental os elétrons ocupam o orbital  $\pi$  de menor energia [42]. O orbital molecular ocupado com energia mais alta é identificado como HOMO (orbital  $\pi$ ) e o orbital molecular não ocupado com menor energia é identificado como LUMO (orbital  $\pi^*$ ) [5, 7]. A diferença de energia entre o HOMO e LUMO dá origem a energia de banda proibida ( $E_g$ ) a figura 1b representa a formação dos orbitais ligantes e anti-ligantes em um material semicondutor orgânico. A formação do gap pode ser explicado a partir do princípio de instabilidade de Peierls [41].

Semicondutores inorgânicos possuem valores de  $E_g$  de por exemplo,  $\sim 1,1$  eV para o silício [42] e  $\sim 1,43$  eV para o arseneto de Gálio [42], enquanto semicondutores orgânicos possuem valores relativamente maiores de  $E_g$ , por exemplo, o *Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)* (P3HT) com  $E_g = 2$  eV, ainda permite aplicações em dispositivos fotovoltaicos [45,46] e eletrônicos em geral [47,48]. Fabricada em 1978, a primeira OSC era composta de merocianina, um corante de polimetina, impressa entre dois eletrodos, um de prata (Ag) e outro de alumínio (Al), como resultado, a eficiência de conversão de energia ( $\eta$ ) foi de 0,5% [49]. Atualmente, há casos relatados de valores acima de 16% de  $\eta$  [50] para OSCs de junção única e que passam de 17% para OSCs de múltiplas junções [51].

Os semicondutores orgânicos utilizados para a construção de OSCs podem ser separados em duas principais categorias:

Pequenas moléculas: são materiais de baixa massa molecular sem unidades de repetição. Como, por exemplo, pequenas moléculas derivadas de Indacenoditiofeno [11, 12], como doadores de elétrons, podendo atingir valores próximos a 10% de eficiência de conversão de energia, com células baseadas em pequenas moléculas de DTBDT, podendo atingir valores acima de 14% [54]. Pequenas moléculas também podem ser utilizadas como aceitadores de elétrons em OSCs como é o caso de derivados de perileno diimida como o *1,10 -bis(n-butoxyl)-7,70 -(2,5-thienyl)bis-PDI*

(Bis-PDI-T-BuO) [32] que, em conjunto com os polímeros doadores *poly[[4,8-bis[5-(2-ethylhexyl)-2-thienyl]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl]][2-(2-ethyl-1-oxohexyl)thieno[3,4-b]thiophenediyl]]* (PBDTTT-CT) e PBDT-TS1 atingiram  $\eta = 5.37\%$  e  $6.36\%$  respectivamente. Outro perileno diimida de menor complexidade como o *N,N'-Bis(3-pentyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide)*(PDIC5) em conjunto com o polímero doador PBDTTT-CT, utilizando de diodoctano (DIO) em  $0,4\%$  (v/v) como aditivo na solução da camada ativa, obteve uma tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) de  $0,8$  V, uma corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ) de  $8,1$  mA/cm<sup>2</sup> de, *Fill Factor* (FF) de  $52\%$  e  $3,7\%$  de  $\eta$  [36]. Outro derivado de perileno conhecido como *34,910-perylenetetracarboxylic dianhydride* (PTCDA) foi quimicamente modificado e usado como aceitador de elétrons ou como camada intermediária em OSCs resultando em células solares com eficiência de até  $18\%$  [55].

Polímeros conjugados: apresentam alta massa molecular (50-300 kDa) [56], com unidades de repetição ao longo da cadeia polimérica, são largamente utilizados como doadores de elétrons nas células, como por exemplo o uso de *poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)* que permitiu um salto de eficiência de OSCs alcançando valores de  $\eta = 2,7\%$  [57] até valores mais recentes de  $4,2\%$  [58]. Enquanto novos polímeros conjugados com energia de banda proibida menores podem permitir valores ainda mais altos de eficiência, onde OSCs usando PTB7 como doador de elétrons em conjunto com PC<sub>71</sub>BM como aceitador de elétrons alcançaram valores máximos de  $10,12\%$  de eficiência [59], e com uso de outros polímeros sintetizados como o PBDB-T em células livres de fulereno, puderam alcançar valores de  $11.5\%$  de  $\eta$  [60].

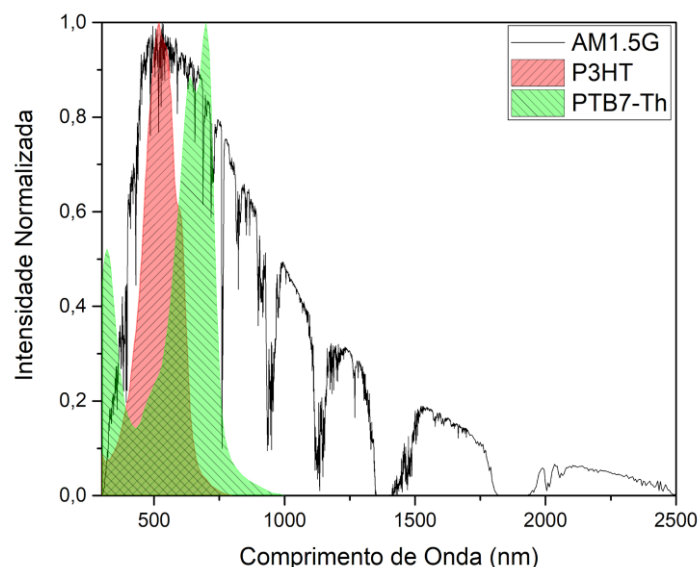
As OSCs demonstram grande potencial para geração de energia, no entanto, alguns fatores têm limitado a aplicabilidade destes dispositivos, por exemplo, atração coulombiana entre o par elétron-buraco (éxciton) gerado na camada ativa, que devido à baixa constante dielétrica, valores entre 2 e 4, e elétrons localizados [44,61–63], resultam numa energia de ligação do éxciton de  $0,1-1,4$  eV, valor consideravelmente maior quando comparado aos semicondutores inorgânicos. Com energia de ligação de valores na ordem de meV [62]. Portanto, a dissociação do éxciton em inorgânicos ocorre com a absorção de energia térmica do ambiente, enquanto em semicondutores orgânicos isso não ocorre tão facilmente devido a maior energia de ligação [61].

Outros fatores que interferem na geração de energia, são os valores relativamente altos de  $E_g$ , em comparação a semicondutores inorgânicos, que podem

levar a um menor aproveitamento dos fótons de luz solares absorvidos para geração de éxcitons, já que um maior valor de  $E_g$ , indica que fótons de maior energia serão necessários para a excitar o elétron do HOMO para o LUMO. Para um aproveitamento de aproximadamente 77% do espectro de emissão solar, é necessário um  $E_g$  de 1,1 eV [64], mas semicondutores orgânicos como o P3HT, apresentam um  $E_g$  de 2 eV e outros têm valores maiores que 2 eV [65]. Assim tomando o espectro de emissão AM1.5G [66] do Sol, tem-se que a região de absorção do P3HT (450-600 nm) aproveita-se de aproximadamente 20% dos fótons emitidos do espectro incidente do Sol para geração de éxcitons [67].

Dessa maneira, semicondutores orgânicos com valores de  $E_g$  cada vez menores vêm sendo reportados na literatura, como por exemplo o *Poly([2,6'-4,8-di(5-ethylhexylthienyl)benzo[1,2-b;3,3-b]dithiophene]{3-fluoro-2[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl})* (PTB7-Th) com  $E_g$  igual a 1,57 eV [68] e outros polímeros sintetizados como DCNBT-TPC e DCNBT-TPIC com  $E_g$  igual a 1,38 e 1,28 eV, respectivamente [69]. Tal  $E_g$  possibilita a absorção de fótons de menor energia, assim aproveitando uma faixa maior do espectro solar. A Figura 2 mostra a sobreposição do espectro de absorbância do P3HT e PTB7-Th em relação ao espectro de emissão AM1.5G do Sol [66].

**Figura 2: Espectros de absorbância do P3HT e PTB7-Th sobrepostos ao espectro de emissão AM1.5G do Sol [66].**



**Fonte: Autoria Própria (2022)**



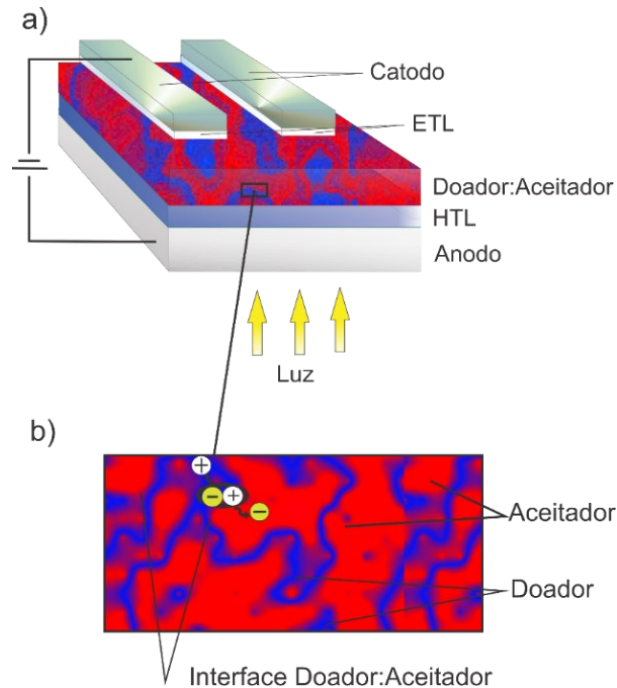
É possível observar, que devido ao menor valor  $E_g$  o espectro de absorvância do PTB7-Th tem seu pico de absorção deslocado à direita (*redshift*) em comparação ao P3HT, dessa maneira se aproveita de fótons de menor energia emitidos pelo Sol para a geração de éxcitons, e com uma banda de absorção mais larga, permite absorver uma faixa maior de fótons [28].

Outro fator que impacta negativamente a eficiência de OSCs é a alta probabilidade de recombinação do par elétron-buraco[28]. Dessa maneira um dos maiores avanços nas OSCs foi a descoberta de que o uso de um material aceitador de elétrons auxilia na dissociação do éxciton [70], ao fornecer uma banda de energia próxima ao qual o elétron se dissocia preferencialmente do LUMO do doador para o LUMO do aceitador.

Inicialmente a estrutura de bicamada utilizada por Tang *et al.* [70] com doador e aceitador separados em camadas empilhadas, mostrou algumas limitações, devido a interface entre doador-aceitador para a dissociação do éxciton [61] ocorrer apenas na interface entre as camadas, o que em conjunto ao comprimento de difusão do éxciton (~10 nm) [17], levava a uma alta taxa de recombinação antes do éxciton chegar a interface doador:aceitador.

Dessa maneira foi desenvolvida um tipo de estrutura de heterojunção por volume (BHJ), que limita esses dois fatores devido a blenda que é realizada na camada ativa da célula, pois doador:aceitador agora encontram-se na mesma camada misturados, em proporções que variam de acordo com o material [28]. A figura 3a representa a estrutura básica de uma OSC BHJ, e a figura 3b uma área selecionada da camada doador:aceitador, mostrando a difusão do elétron através do aceitador de elétrons e do buraco através do doador, após ocorrer a dissociação do éxciton na interface doador:aceitador.

**Figura 3: a) Estrutura de uma OSCs BHJ, onde ETL é a camada intermediária transportadora de elétrons (do inglês, electron transport layer) e HTL é a camada intermediária transportadora/injetora de buracos (do inglês, hole transport layer) b) Representação de uma área selecionada da camada ativa, onde percebe-se a dissociação do éxciton na interface doador:aceitador.**



**Fonte: Autoria Própria (2022)**

Devido a blenda, existe um maior número de interfaces entre doador:aceitador ao longo do volume do filme da camada ativa, assim favorecendo a difusão e dissociação dos éxcitons e diminuindo a taxa de recombinação dos éxcitons [24].

Procedimentos que impactam positivamente na eficiência de OSCs podem ser listados o uso de aditivos como diiodooctano (DIO) [71] e cloronaftaleno (CN) [72] na camada ativa de OSCs, tendo como benefícios o aumento da cristalinidade dos filmes e conseqüentemente aumento no transporte dos portadores de cargas devido a filmes mais homogêneos. Além disso, Tratamento pós-processamentos dos filmes da camada ativa, é uma outra abordagem para o aumento da eficiência, por exemplo, *solvent vapor annealing* (SVA) [73,74], onde a camada ativa é exposta a uma atmosfera saturada de solvente, influenciando na separação de fase entre aceitador e doador ao reorganizar a morfologia do filme.

## 1.2 Processos de degradação em OSCs

Como fatores limitantes para o uso comercial das OSCs podem ser listados os processos de degradação química, que ocorrem principalmente devido a reações nas camadas do dispositivo com o oxigênio do ambiente [75,76], umidade [77], temperatura [78–80], fotodegradação [40,81–83] e presença de moléculas orgânicas nos eletrodos [28], que devido às propriedades elétricas e ópticas inadequadas, irão impactar negativamente na eficiência da célula. OSCs também estão sujeitas a degradações físicas, que ocorrem principalmente devido às mudanças de morfologia nas interfaces [84,85], delaminação do eletrodo superior das células [86,87] e difusão dos materiais dos eletrodos na camada ativa [28,77].

OSCs são suscetíveis a fotodegradação, que acaba sendo um dos principais fatores limitantes na produção de OSCs estáveis e em larga escala [82]. Por exemplo, células com derivados de fulereno como material aceitador de elétrons apresentam uma tendência a formação de dímeros e oligômeros de grau elevado, devido a fotodegradação [81], que em excesso podem impactar negativamente na performance da célula. Heumueller *et al.* [40], demonstrou para um conjunto de células com diferentes polímeros doadores em conjunto com PC<sub>61</sub>BM, que a dimerização pode afetar negativamente o transporte de elétrons. Tamai *et al.* [82] observou que a fotodegradação nas blendas de P3HT:Fulerenos ocorre devido à formação de armadilhas de carga nas extremidades das cadeias poliméricas do doador, ocasionando a diminuição na eficiência da coleta na interface camada ativa/eletrodos, ocasionando perdas de 20 a 30% nos parâmetros fotovoltaicos em relação aos valores iniciais, após 45 h de exposição a luz.

Também é interessante notar que a fotodegradação pode ser dependente do material, Voroshazi *et al.* [88] mostraram perdas de 40 a 50% na eficiência em menos de 200 h de ensaio, para células com camadas ativas de *poly(N-9'-hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)):[6,6]-phenyl-C71-butyric acid methyl ester* (PCDTBT:PC<sub>70</sub>BM) e P3HT:PC<sub>60</sub>BM, sendo que para as células com P3HT:PC<sub>60</sub>BM a degradação ao longo do volume da camada ativa foi o principal fator responsável para perda de eficiência da célula, enquanto as células com

PCDTBT:PC<sub>70</sub>BM tiveram como fator predominante a degradação da interface anodo/blenda nas primeiras 150 h de ensaio.

OSCs sob iluminação solar são submetidas a temperaturas relativamente altas durante o funcionamento, o que causa problemas de degradação relacionados com temperatura [89,90], mesmo que a temperatura de operação esteja abaixo da temperatura de decomposição dos materiais orgânicos utilizados na camada ativa, ainda ocorre degradação física principalmente devido às mudanças de morfologia do filme [84,85,91], essas mudanças de morfologia impactam diretamente nas propriedades óticas e elétricas do filme e conseqüentemente na performance do dispositivo.

No caso dos polímeros conjugados usados como materiais doadores, o aquecimento acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) resulta no escoamento do polímero [84] ao longo do filme. Essa mudança de conformação do polímero em temperaturas acima de  $T_g$ , também podem induzir a agregação, cristalização e formação de clusters isolados do fulereno, que podem resultar na diminuição da eficiência, devido à redução da difusão dos portadores e dissociação do éxciton pela diminuição de interfaces entre D:A [79,80].

O aquecimento do dispositivo também pode ocasionar alterações nas interfaces com os eletrodos e camadas intermediárias como no caso do PEDOT:PSS como *hole transport layer* (HTL). O filme sob aquecimento pode apresentar diminuição na mobilidade de portadores de carga [92] e/ou acelerar processos de difusão de material dos eletrodos para a camada ativa impactando negativamente a performance da célula [93]. Especificamente nas interfaces com a camada ativa, mudanças de morfologia resultantes da temperatura podem criar descontinuidades na área de contato com as camadas intermediárias e eletrodos, resultando em barreiras que dificultam a extração de cargas [15]. Duan *et al.* [93] mostraram que em células com PTB7:fulereno, o aquecimento excessivo pode acarretar na deterioração da extração de cargas, ocasionando uma alta corrente de fuga.

Outro aspecto importante refere-se à estabilidade em atmosfera ambiente, especificamente em relação ao oxigênio e umidade do ambiente. O oxigênio impacta diretamente em todas as camadas, por exemplo, eletrodos com baixa função trabalho, como o alumínio (Al) e cálcio (Ca), são suscetíveis a permeação do oxigênio e

umidade da atmosfera, causando processos de oxidação que irão formar uma camada isolante, dificultando os processos de extração de cargas. Ainda, a criação de defeitos nas interfaces com os eletrodos, devido a oxidação, pode gerar aumento de resistência [75].

A camada HTL composta de PEDOT: PSS tem caráter higroscópico e ácido [28], fatores que resultam em baixa estabilidade de operação devido à maior suscetibilidade a absorção de água, impactando negativamente as propriedades elétricas. Chien *et al.* [77] mostrou a umidade do ambiente no PEDOT:PSS resulta em menor área de contato nas interfaces com eletrodo e camada ativa, causando micro-delaminações e diminuição da fotocorrente.

A difusão de oxigênio e água pode induzir a agregação dos fulerenos, acentuando a separação de fase entre D:A e redução das interfaces [79,80]. Para células contendo fulerenos como aceitadores, os processos de degradação pela ação do ar ainda podem muito rápidos, devido à degradação combinada por temperatura e iluminação [81].

Krebs *et al.* [76] comparou a estabilidade dos filmes de P3HT:PC<sub>61</sub>BM como camada ativa, sob diferentes condições atmosféricas (nitrogênio, nitrogênio com alta umidade, atmosfera rica em oxigênio, baixa umidade e atmosfera ambiente) sob iluminação durante 200 h. Os dispositivos testados foram construídos através de diferentes técnicas de deposição, como *spin coating* e método por rolos (*R2R*), em geometrias convencionais e invertida. Independente do dispositivo, condição atmosférica (excluindo atmosfera de nitrogênio) ou geometria todos apresentaram instabilidade devido ao oxigênio ou umidade.

Além dos processos de degradação citados anteriormente, o estresse mecânico devido ao transporte, manuseio, processos de fabricação como R2R [94], flexibilidade [20,21,76] e condições climáticas adversas [95] podem resultar em deformação da camada ativa, causando mudanças irreversíveis na morfologia que irão impactar negativamente no desempenho [86]. Também poderão ocorrer a delaminação das camadas, além do surgimento de fissuras e microfissuras, fatores que favorecem a entrada de oxigênio e prejudicam o funcionamento dos dispositivos [87,96].

### 1.3 Procedimentos adotados para o aumento da estabilidade de OSCs

Modificações na camada ativa têm sido adotadas como procedimento para o aumento da estabilidade. A estrutura molecular dos materiais D:A tem impacto direto no desempenho da camada ativa [14,97], portanto, a engenharia de novos materiais é uma abordagem que tem sido adotada, visando o aumento da estabilidade. Por exemplo, Bradec et al. [98] mostrou que modificações nas cadeias laterais de pequenas moléculas doadoras podem aumentar a estabilidade térmica da célula. Doumon et al. [99] demonstrou que modificações nas cadeias laterais de polímeros doadores podem impactar diretamente na eficiência. Neste caso, utilizando polímeros doadores com base em PBDTT-TT, com cadeias laterais alcoxi (PTB7 e PBDTTT-C) ou alquiltienil (PTB7-Th e PBDTTT-C-T), reportam perdas da ordem ~ 20% e ~ 48%, respectivamente, devido a exposição a luz. A diferença na estabilidade foi atribuída diretamente às diferenças na estrutura molecular dos doadores.

Conforme citado anteriormente, muitos problemas de degradação estão diretamente relacionados com os aceitadores derivados de fulerenos que são altamente suscetíveis à exposição ao ar [76] e à luz [40]. Portanto, a substituição destes materiais é uma rota para a obtenção de dispositivos mais estáveis. Neste sentido, os derivados de perileno diimida (PDI) têm potencial para serem usados como material aceitador, principalmente devido aos níveis de energia HOMO-LUMO desses materiais se encontrarem muito próximos dos derivados de fulereno [32,36]. A molécula PDI tem maior estabilidade fotoquímica [100,101], ao ar e a luz quando comparada aos aceitadores com base em fulereno [102].

Outra abordagem utilizada para o aumento de estabilidade de OSCs é a modificação de camadas intermediárias entre a camada ativa e anodo e/ou catodo. Dentre estas modificações umas das mais comuns refere-se à utilização de óxidos metálicos em estruturas de OSCs invertidas, como por exemplo, Wang *et al.* [103] reportou o uso de óxidos metálicos como camada intermediária entre camada ativa e anodo, em células com PC<sub>71</sub>BM e derivados de perileno diimida como aceitador de elétrons.

Em OSCs BHJ de geometria convencional, óxidos de metais com função trabalho com valores próximos ao do HOMO do PEDOT:PSS, podem substituí-lo e

aumentar a estabilidade da célula ao diminuir a suscetibilidade à ação da atmosfera. Meyer *et al.* [104] demonstrou que o Pentóxido de Vanádio ( $V_2O_5$ ) poderia ser utilizado em filmes finos como camada injetora de buracos (HIL) em OSCs devido à elevada altura de barreira e eletroafinidade com materiais doadores para injeção de buracos na interface HIL/camada ativa, tendo como vantagem densidade de portadores de carga positivas (buracos), maior do que do PEDOT:PSS.

O trióxido de Molibdênio ( $MoO_3$ ) também tem sido utilizado em células invertidas [103,105] ou com estruturas convencionais BHJ [37,38,77,104]. Estas células com  $MoO_3$  apresentam maior estabilidade ao ar em comparação a células com PEDOT:PSS, devido à maior estabilidade do  $MoO_3$  na presença de oxigênio [37], o que impede a degradação da camada de  $MoO_3$  e a difusão de oxigênio para a camada ativa. O  $MoO_3$  também apresenta estabilidade na presença de partículas de alta energia [106] e contribui para a proteção da camada ativa da ação dessas partículas.

Dentre outros métodos que podem auxiliar no aumento de estabilidade de OSCs podem ser citados os processos de encapsulamento das células [107,108], uso de aditivos não halogenados [109], pós tratamentos como *annealing* [110] e modificações nos eletrodos [111,112].

## 1.4 Objetivos

### **Objetivo Geral**

Avaliar a performance de moléculas orgânicas e nanopartículas de óxidos metálicos em OSCs visando o aumento da estabilidade em ar.

### **Objetivos específicos**

- a) Estudar derivados de perileno diimida como material aceitador de elétrons em OSCs;
- b) Desenvolver método de deposição de nanopartículas de óxidos metálicos e materiais orgânicos para aplicação em filmes finos.
- c) Propor alternativas ao uso de PEDOT:PSS por nanopartículas de óxidos metálicos em células solares orgânicas com maior estabilidade no ar;

## Capítulo 2: Metodologia

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados na preparação das células solares e os procedimentos/técnicas experimentais adotados para construção e caracterização.

### 2.1 Materiais

Vidro recoberto com filme fino de óxido de índio-estanho (ITO) (Espessura ( $100 \pm 10$ ) nm, resistência de folha (8-12) Ohm/sqr, transmitância no visível  $> 85$  %) foi adquirido da empresa Delta Technologies, foi utilizado como substrato para as células solares.

Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli(estirenosulfonado) (PEDOT:PSS, 1000 S/cm, Baytron) foi utilizado como camada transportadora de buracos para a célula solar de referência.

Clorobenzeno (anidro, 99,8%, Aldrich) foi utilizado como solvente na solução da camada ativa da célula solar.

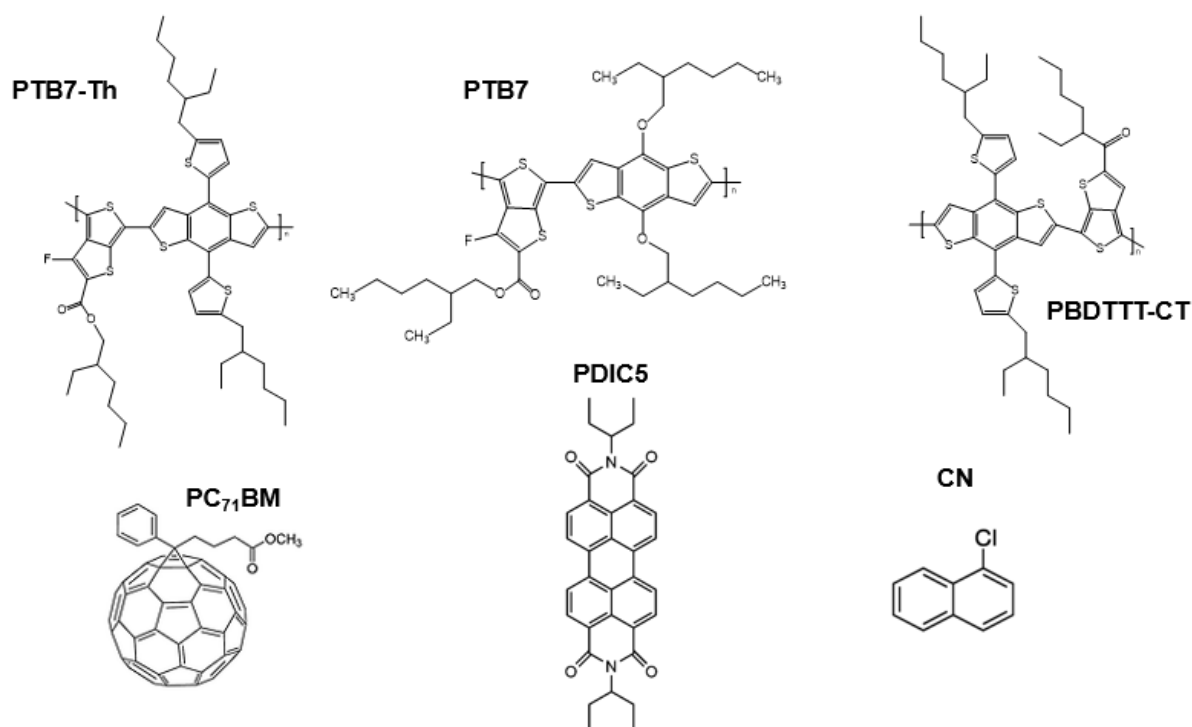
Como aditivo para as soluções das camadas ativas das células foi utilizado cloronaftaleno (CN, Aldrich).

Para a camada ativa das células foram utilizados os polímeros *Poly*([2,6'-4,8-di(5-ethylhexylthienyl)benzo[1,2-b;3,3-b']dithiophene]{3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl}) (PTB7-Th, Solarmer), *Poly*({4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl}{3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl}) (PTB7, Solarmer) e o *Poly*[[4,8-bis[5-(2-ethylhexyl)-2-thienyl]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][2-(2-ethyl-1-oxohexyl)thieno[3,4-b]thiophenediyl]] (PBDTTT-CT, Aldrich) como doadores de elétrons e PC<sub>71</sub>BM (American Dye Source, Inc) como aceitador de elétrons.

Como aceitador de elétrons também foi utilizado *N,N'*-Bis(3-pentyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide)(PDIC5, Aldrich).

**Figura 4: Representação das estruturas químicas dos principais materiais utilizados.**





Fonte: Autoria Própria (2022)

## 2.2 Procedimento Experimental

A seguir são apresentados os procedimentos adotados para construção das OSCs. Os dispositivos fotovoltaicos foram produzidos e caracterizados nas instalações do Grupo de Polímeros – USP – São Carlos sob a coordenação do prof. Roberto Mendonça Faria.

### 2.2.1 Preparação dos substratos de Vidro/ITO

Inicialmente os substratos de vidro recobertos com ITO passaram por processo de fotolitografia [113], para gravação de padrão de ITO sob o substrato. Após a gravação do padrão, os substratos de Vidro/ITO obtidos são lavados seguindo o procedimento descrito a seguir:

1) 15 min de imersão em solução de EXTRAN:H<sub>2</sub>O (1:1 v/v) sob agitação ultrassônica a 60 °C;

- 2) 10 min de imersão em água Mili-Q sob agitação ultrassônica a 60°C;
- 3) 15 min de imersão em Acetona P.A sob agitação ultrassônica a 50°C;
- 4) 5 min de imersão em água Mili-Q sob agitação ultrassônica a 50°C;
- 5) 15 min de imersão em Álcool isopropílico sob agitação ultrassônica a 50 °C;
- 6) Secagem dos substratos utilizando de pistola com N2 pressurizado;
- 7) 3 min sob exposição a plasma de oxigênio.

Os substratos foram utilizados imediatamente após o processo de limpeza para evitar contaminação.

## 2.2.2 Células com Perileno Diimida (PDI) como Aceitador de elétrons

### 2.2.2.1 Substratos, Camada Transportadora de Buracos e eletrodos superiores

Para estas células foram utilizados substratos de vidro/ITO, onde o padrão utilizado e o processo de limpeza é o mesmo descrito no item 2.2.1, como nesta fase do trabalho o foco é a modificação no aceitador de elétrons da camada ativa, foi utilizado um filme fino (~40 nm), medido por perfilometria de contato DEKTAK) de PEDOT:PSS depositado por *spincoating* sob rotação de 2000 RPM por 60 segundos, como camada transportadora de buracos, após a deposição do PEDOT:PSS todo o resto do processo de deposição e preparação de soluções é realizado em atmosfera de nitrogênio.

Como eletrodos superiores das células foram utilizados Cálcio (15 nm) e Alumínio (70 nm) ambos evaporados termicamente. Dessa maneira a geometria utilizada para a construção das células solares com PDI é vidro/ITO/PEDOT:PSS/Camada Ativa/Ca/Al.

### 2.2.2.2 Camada Ativa modificada com PDIC5

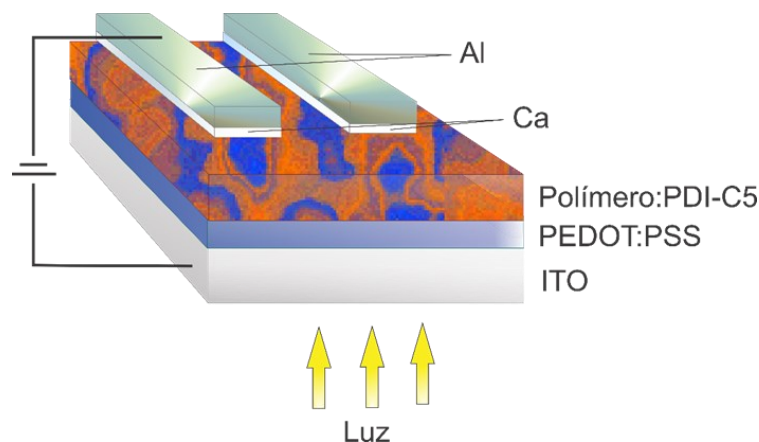
Nesta etapa do trabalho foi utilizado como material aceitador de elétrons o *N,N'*-Bis(3-pentyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide)(PDIC5, Aldrich), os polímeros doadores utilizados nesta fase foram o PBDTTT-CT, PTB7 e PTB7-Th.

As soluções para camada ativa com PBDTTT-CT e PTB7 como copolímero doador tiveram como concentração 20 mg/ml numa proporção 1:1 polímero:PDIC5, tendo como solvente o clorobenzeno (CB), enquanto as células com PTB7-Th mantiveram mesma concentração e proporção mas utilizou-se o solvente clorofórmio (CF). As soluções foram colocadas sob agitação magnética por 12 h a 60°C e após isso metade do volume em solução foi separado para ser adicionado de 0,3 % a 1 % (v/v) de Cloronaftaleno (CN), esta solução então permanece em agitação magnética por mais meia hora a 60°C.

As deposições dos filmes da camada ativa foram realizadas por *spincoating* com rotações de 1500 RPM por 60 s, resultando em filmes com espessura aproximada de 120 nm.

A geometria final das células com PDIC5 como aceitador de elétrons é apresentada na Figura 5.

**Figura 5: Geometrias das células solares utilizadas com PDIC5 como aceitador de elétrons (Vidro/ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/Polímero:PDIC5(~120 nm)/Ca(15 nm)/Al(70 nm))**



Fonte: Autoria Própria (2022)

## 2.2.3 Células com MoO<sub>3</sub> como *Hole Injection Layer* (HIL)

### 2.2.3.1 Síntese das Nanopartículas de Trióxido de Molibdênio (MoO<sub>3</sub> NPs)

As nanopartículas de MoO<sub>3</sub> foram preparadas através do processo de síntese chamado de ablação a laser em solução (LASIS) [114], a síntese foi realizada pelo professor Arandi Ginane Bezerra Jr. do programa de pós graduação em física e Astronomia da UTFPR (PPGFA), em suas instalações no laboratório de FOTONANOBIO localizado na UTFPR-Campus Curitiba-Centro.

A síntese foi feita a partir de um alvo de molibdênio puro em água bidestilada, o tempo de irradiação do alvo foi de 5 min e o processo foi repetido quatro vezes nas mesmas condições experimentais para produzir um volume coloidal total de 60 ml de uma suspensão aquosa com coloração azul claro.

### 2.2.3.2 Preparação das Células Solares com MoO<sub>3</sub> como HIL

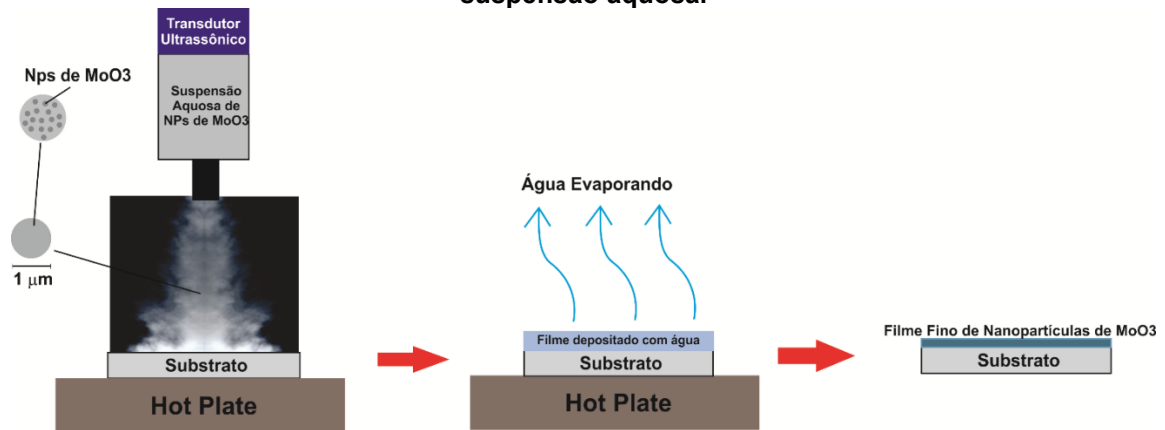
Com os padrões gravados no Vidro/ITO e a limpeza concluída como descrito no item 2.2.1, três tipos de células são confeccionadas, uma de controle, (Vidro/ITO/PTB7:PC<sub>71</sub>BM/Ca/Al), outra de referência, com PEDOT:PSS como camada transportadora de buracos (HTL) (Vidro/ITO/PEDOT:PSS/PTB7:PC<sub>71</sub>BM/Ca/Al), onde a camada de PEDOT:PSS foi depositada por *spin coating* a 2300 RPM obtendo assim um filme uniforme de (30 ± 2) nm. Para a célula principal, foi utilizado como camada injetora de buracos (HIL, do Inglês *hole injection layer*) nanopartículas de MoO<sub>3</sub> (Vidro/ITO/MoO<sub>3</sub> NPs/PTB7:PC<sub>71</sub>BM/Ca/Al) sintetizadas por LASIS e processadas em filmes finos por deposição ultrassônica (processo descrito no item 2.2.3.3).

### 2.2.3.3 Produção de filmes de MoO<sub>3</sub> por deposição ultrassônica:

Para obter filmes contínuos e uniformes de nanopartículas de MoO<sub>3</sub>, a partir da suspensão aquosa, foi desenvolvido um método de deposição ultrassônica que consiste na adaptação de um transdutor ultrassônico comercial (1,7 MHz) que gera uma névoa a partir de soluções/suspensões aquosas, com gotas de ~ 1 µm de

diâmetro. Neste procedimento, 1 ml da suspensão de nanopartículas de  $\text{MoO}_3$  é diluída em 9 ml de água deionizada. Estes substratos são colocados sob um *hot plate* previamente aquecido, perpendicular à saída da névoa. Ao atingir a superfície aquecida a água presente nas micro-gotas evapora e as nanopartículas que foram carregadas pela névoa são depositadas na superfície do substrato. A Figura 6 apresenta o esquemático do método de deposição ultrassônica.

**Figura 6: Esquema de deposição ultrassônica de nanopartículas de  $\text{MoO}_3$  a partir de uma suspensão aquosa.**



Fonte: Autoria Própria (2022)

Para análises da dependência da espessura e rugosidade dos filmes, foram variados parâmetros de temperatura de aquecimento do substrato e tempo de exposição do substrato a névoa. A Tabela 1 sumariza as condições adotadas de tempo de exposição e temperatura do substrato.

**Tabela 1: Amostras obtidas por deposição ultrassônica de  $\text{MoO}_3$  NPs para caracterização (vidro) e para células solares (vidro/ITO)**

Tempo de deposição (s)	80°C	100°C	120°C	150°C
40	X	X	X	X
60	X	X	X	X
80			X	
100	X	X	X	X
120			X	
160			X	
180			X	

Fonte: Autoria Própria (2022)

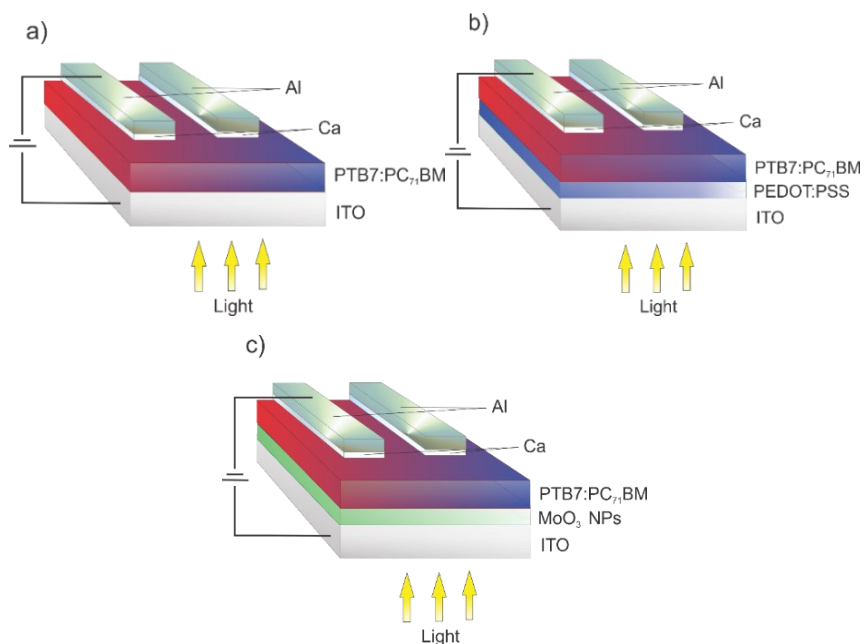
### 2.2.3.4 Camada Ativa e Eletrodos Superiores

Para a produção da camada ativa foi utilizado como polímero doador de elétrons PTB7 e como aceitador de elétrons PC<sub>71</sub>BM, em uma proporção de 1:1,5, com uma concentração de 20 mg/ml em clorobenzeno, essa solução é colocada em agitação magnética por 12 horas a 70°C para então ser adicionado 3% (v/v) de 1,8-diiodooctane (DIO) e a solução permanece por 30 minutos adicionais sob agitação magnética na mesma temperatura. A solução obtida é então depositada por *spin coating* em atmosfera inerte a temperatura ambiente, sob os substratos previamente preparados de vidro/ITO, vidro/ITO/PEDOT:PSS e vidro/ITO/MoO<sub>3</sub> NPs.

Para filmes de camada ativa com 80 nm de espessura foi utilizado rotações de 700 rpm por 30 segundos seguido de 2100 rpm por 60s e para filmes com 110 nm de espessura foi utilizado rotações de 1000 rpm por 60s. Todos os filmes foram lavados na sequência com metanol sob rotação de 4000 rpm por 40 s.

Para os contatos superiores das células foram depositados 15 nm de Cálcio e 70 nm de alumínio por evaporação térmica. A Figura 7 ilustra as geometrias das células solares:

**Figura 7: Geometrias das células solares a) Vidro/ITO/PTB7:PC<sub>71</sub>BM/Ca/Al, b) Vidro/ITO/PEDOT:PSS/PTB7:PC<sub>71</sub>BM/Ca/Al e c) Vidro/ITO/MoO<sub>3</sub> NPs/PTB7:PC<sub>71</sub>BM/Ca/Al**



**Fonte: Autoria Própria (2022)**

## 2.2.4 Técnicas experimentais

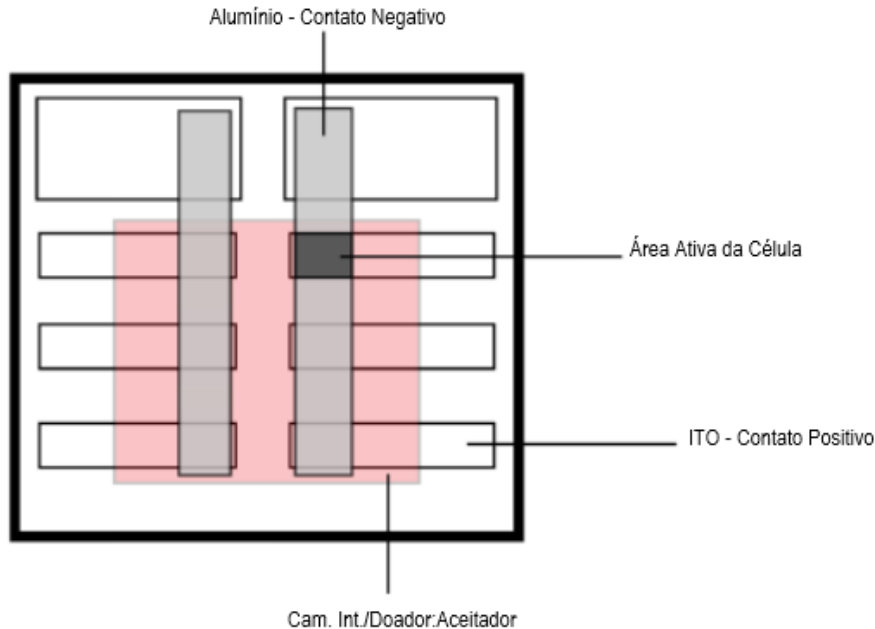
A seguir são apresentadas as principais técnicas experimentais e equipamentos utilizados.

### 2.2.4.1 Caracterização Elétrica

Para a caracterização elétrica das células solares produzidas foi utilizado um eletrômetro Keithley 2400, e para as medidas sob iluminação foi utilizado um simulador solar Oriel Class AAA ajustado a uma potência de  $100 \text{ mW/cm}^2$ .

As curvas de densidade de corrente por tensão (JxV) foram obtidas entre os contatos positivos (ITO) e negativos (Alumínio), em cada uma das 6 células das amostras, como pode ser visto na Figura 8:

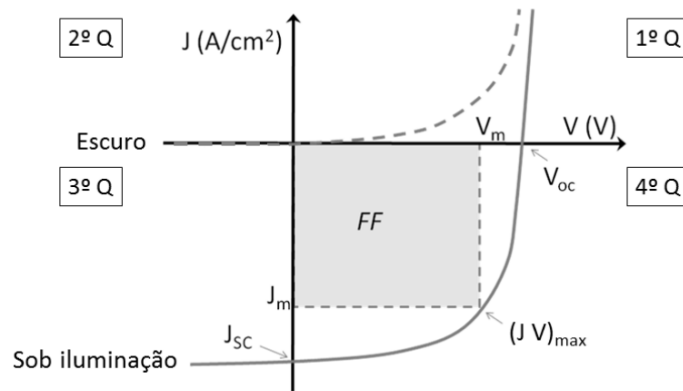
**Figura 8: Representação das células e os contatos para obtenção das curvas JxV no escuro e claro. (Cam. Int. representa as camadas intermediárias HTL (PEDOT:PSS) ou HIL (MoO<sub>3</sub> NPs)**



**Fonte: Autoria Própria (2022)**

Das curvas características JxV de uma célula solar obtém-se a resposta elétrica da célula, um exemplo de curva característica pode ser visto na Figura 9.

**Figura 9: Curva característica típica da densidade de corrente por tensão ( $J \times V$ ) para um dispositivo fotovoltaico ideal no escuro (linha pontilhada) e sob iluminação (linha contínua), indicando os parâmetros  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  e  $FF$  ( $Q =$  quadrante),**



Fonte: Retirado de [67]

O  $V_{oc}$  é a tensão máxima que o dispositivo pode entregar, é a tensão medida em uma célula em condição de circuito aberto, ou seja, quando não há corrente circulando [28]. Em uma OSC o  $V_{oc}$  tem origem na diferença entre o LUMO do aceitador e o HOMO do doador, também terá influência da temperatura, espessura do filme da camada ativa, morfologia do filme e função trabalho dos eletrodos [28].

O  $J_{sc}$  é a corrente de curto circuito, é o maior valor de fotocorrente corrente gerada no dispositivo, quando não há tensão sendo aplicada na célula, ou seja, quando as cargas são impulsionadas apenas pelo campo elétrico interno da célula em direção aos eletrodos [30], e está associada principalmente a eficiência de extração de cargas no dispositivo, ou seja, é influenciada diretamente por armadilhas de carga, mobilidades de cargas dos materiais, resistências de interface do dispositivo e alinhamento dos níveis energéticos dos materiais [65].

Já o  $FF$  está associado a potência máxima desenvolvida pela célula, ou seja o ponto em que o produto  $J \times V$  é máximo na curva característica, um alto  $FF$  da célula está associado a uma maior potência máxima [30]. E pode ser obtido a partir da Equação 1.

$$FF = \frac{V_m \times J_m}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde  $V_m$  e  $J_m$  são os valores de tensão e densidade de corrente associados a potência máxima entregue pela célula ( $P_m$ ). O  $FF$  é muito dependente das resistências em série e resistência shunt da célula, ou seja, quanto maior a resistência em série



associadas a resistência de interfaces do dispositivo menor será o FF, e quanto menor a resistência *shunt*, ou seja, quanto maior a corrente de fuga associada ao comportamento de diodo da célula, menor será também o FF [115].

Assim a partir da curva característica da célula e dos parâmetros obtidos a partir da mesma, é possível obter a eficiência de conversão energética ( $\eta$ ) da célula que é definida de acordo com a Equação 2 [115].

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde  $P_{in}$  é a potência incidente na célula devido a iluminação.

Para obter as resistências *shunt* ( $R_{sh}$ ) e em série ( $R_s$ ) das células foi utilizado o modelo de circuito equivalente para células fotovoltaicas [45]. Foram realizados ajustes das curvas J-V sob iluminação para todos os dispositivos aqui investigados, utilizando a expressão para o circuito equivalente de uma célula solar do tipo heterojunção [45]:

$$I(V) = I_s \left[ \exp\left(\frac{q(V + R_s I)}{nk_B T}\right) - 1 \right] + \frac{V + R_s I}{R_{sh}} - I_{ph}(V) \quad (\text{Equação 3})$$

Nesta equação,  $I_s$  é a corrente de saturação reversa do diodo,  $I_{ph}$  é a fotocorrente,  $q$  é a carga do elétron,  $R_s$  é a resistência em série,  $R_{sh}$  é a resistência *shunt*,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura e  $n$  é a fator de idealidade do diodo. Considerando que o efeito de recombinação bimolecular domina o processo de difusão, assumimos  $n=2$ . Desse modo, os únicos fatores utilizados como parâmetros de ajuste são as resistências em série e shunt.

Para a obtenção de outras propriedades elétricas dos filmes e dispositivos, como resistividade, resistência de folha e mobilidade dos portadores de carga dos materiais foi utilizado um caracterizador de dispositivos semicondutores 4200-SCS da Keithley, cada um dos setups e geometrias necessárias para as medidas serão detalhados em seus respectivos capítulos da discussão dos resultados.

### 2.2.4.2 Simulações pelo Método da Matriz de Transferência

O método da matriz de transferência (TMM), relatado por Petterson et al. [116,117] para modelar a dissipação de potência em dispositivos OPV, leva em conta a interferência que ocorre em filmes finos empilhados sob incidência normal. Para isso, é utilizado uma matriz de interface  $I$  que descreve o comportamento da onda eletromagnética em uma interface  $rs$ :

$$I_{rs} = \begin{bmatrix} \frac{(\tilde{\eta}_r + \tilde{\eta}_s)}{2\tilde{\eta}_r} & \frac{(\tilde{\eta}_r - \tilde{\eta}_s)}{2\tilde{\eta}_r} \\ \frac{(\tilde{\eta}_r - \tilde{\eta}_s)}{2\tilde{\eta}_r} & \frac{(\tilde{\eta}_r + \tilde{\eta}_s)}{2\tilde{\eta}_r} \end{bmatrix} \quad (\text{Equação 4})$$

onde  $\tilde{\eta}$  descreve a componente complexa do índice de refração ( $n$ ).

Também utiliza-se uma matriz de propagação  $L$  que descreve a onda eletromagnética se propagando por uma camada  $r$ :

$$L_r = \begin{bmatrix} e^{-i\xi_r d_r} & 0 \\ 0 & e^{i\xi_r d_r} \end{bmatrix} \quad (\text{Equação 5})$$

com  $\xi_r d_r$  representando uma mudança de fase:

$$\xi_r = \frac{2\pi\tilde{\eta}_r}{\lambda} \quad (\text{Equação 6})$$

Ainda, a modelagem TMM permite realizar uma correlação entre o campo elétrico

$E_0^+$  com a componente contra propagante ( $E_0^-$ ) com o campo elétrico da célula solar:

$$\begin{bmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{bmatrix} = S \begin{bmatrix} E_{m+1}^+ \\ E_{m+1}^- \end{bmatrix} \quad (\text{Equação 7})$$

onde  $S$  é a matriz de espalhamento dada por:

$$S = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} = \left( \prod_{v=1}^m I_{(v-1)v} L_v \right) I_{m(m+1)} \quad (\text{Equação 8})$$

$S$  pode ser dividido em dois subsistemas ( $S'$  and  $S''$ ) para encontrar o campo elétrico em uma camada específica  $r$ :

$$S = S'_r L_r S''_r \quad (\text{Equação 9})$$

com  $S'_r$  representando as camadas antes da camada  $r$  e  $S''_r$  as camadas depois de  $r$ . O campo elétrico total em uma camada em uma posição específica  $x$  é dada pela soma das componentes propagante (+) e contra propagante(-):

$$E_r(x) = E_r^+(x) + E_r^-(x) \quad (\text{Equação 10})$$

A partir da divergência do vetor de Poynting médio no tempo, a dissipação da potência óptica  $Q(x)$  para cada comprimento de onda  $\lambda$  na camada  $r$  é dada por:

$$Q_r(x, \lambda) = \frac{1}{2} c \epsilon_0 \alpha_r \eta_r |E_r(x, \lambda)|^2 \quad (\text{Equação 11})$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo e  $c$  a velocidade da luz. O  $Q_r(x, \lambda)$  resultante permite calcular a taxa de geração de éxcitons através da Equação 12:

$$G(x) = \sum_{\lambda_0}^{\lambda_x} \frac{\lambda Q_r(x, \lambda)}{hc} \quad (\text{Equação 12})$$

onde  $h$  é a constante de Planck.

A densidade de corrente, assumindo 100% de eficiência quântica interna (IQE), é descrita pela Equação 13:

$$J_{sc} = e \int_0^t G(x) dx \quad (\text{Equação 13})$$

onde  $e$  é a carga elementar.

Neste trabalho, simulações utilizando de TMM foram realizadas em células solares com a seguinte geometria ITO (100 nm)/PEDOT:PSS (40 nm) /PTB7-Th:PDIC5 (espessura variável) /Ca (15 nm) /Al (70 nm).

#### 2.2.4.3 Raman

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos com um microscópio confocal Raman Alpha 300R da WiTec no centro de microscopia eletrônica da UFPR. Para a excitação foi utilizado um laser verde de 532 nm para verificar a resposta de dispersão Raman. Foram obtidos espectros de filmes de 120 nm de espessura depositados por *dropcasting* de MoO<sub>3</sub> NPs que foram sintetizadas logo antes da deposição.

#### 2.2.4.4 Espectroscopia de Transmitância UV-VIS

Os Espectros de absorbância foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro UV-VIS Kasuaki, modelo IL-592, na região de comprimentos de onda de 190-800 nm com uma resolução de 2 nm.

As medidas de absorbância foram realizadas para determinar as propriedades óticas da suspensão de nanopartículas preparadas por LASIS, dos filmes de nanopartículas obtidos por deposição ultrassônica e dos materiais utilizados como camada ativa nas células fotovoltaicas.

#### 2.2.4.5 Microscopia de força atômica (AFM)

Para as análises por AFM, foram usados filmes de MoO<sub>3</sub> NPs obtidos por deposição ultrassônica em vidro, com tamanho de 1 cm<sup>2</sup>. As medidas foram realizadas no centro de microscopia eletrônica da UFPR e as análises foram feitas no AFM Shimadzu SPM-9700 operando em modo dinâmico usando ponta de silício com frequência de 285kHz e constante de força de 42 N/m (arrow-NCR-10 da Nano World). Durante este procedimento, foram adquiridas imagens de topografia e fase dos filmes em áreas de varredura de 2x2 e 5x5 µm.

#### 2.2.4.6 MEV

Neste trabalho foram realizadas medidas de MEV no centro multiusuário de caracterização de materiais (CMCM – UTFPR), utilizando de um MEV Zeiss Sigma de emissão de campo, operando a 2 kV.

Imagens foram obtidas para análise da morfologia e comparação entre os filmes depositados por dropcasting e deposição ultrassônica de NPs de óxidos metálicos.

#### 2.2.4.7 Perfilometria óptica

Medidas de espessura foram realizadas no Interferômetro de Luz Branca (Taylor Hobson, modelo Talysurf CCI Lite M12-3993-03), no centro multiusuário de caracterização de materiais da UTFPR.

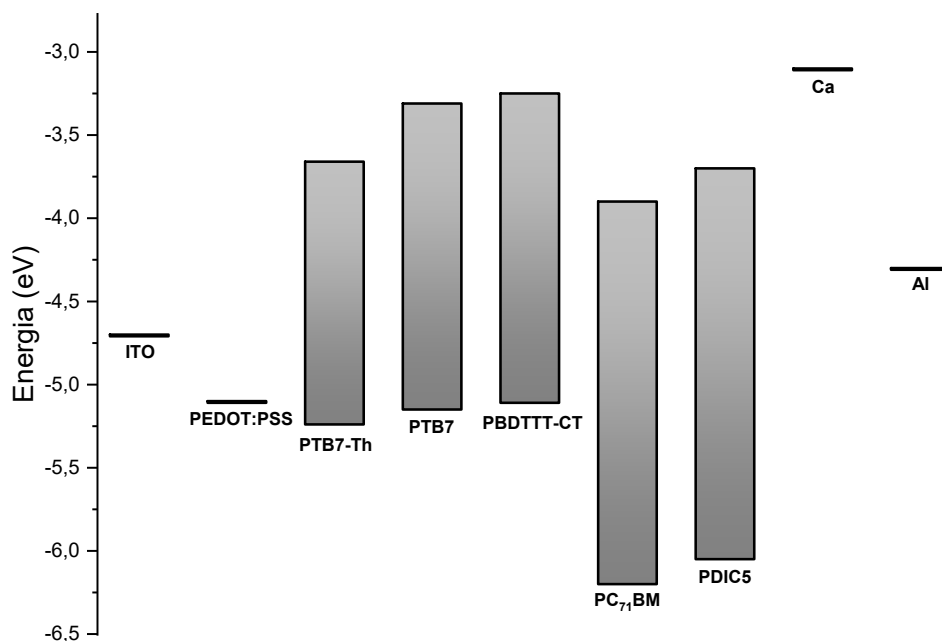
Neste trabalho foram realizadas medidas de espessura e rugosidade média quadrática ( $R_{rms}$ ) dos filmes de  $MoO_3$  para análise da dependência da espessura e rugosidade em função do tempo de deposição e temperatura do substrato durante a deposição. Também foram realizadas medidas de perfilometria dos filmes de PDI e das camadas ativas Polímero:PDI para obter a espessura média e  $R_{rms}$  dos filmes.

### Capítulo 3: Perileno como Aceitador de Elétrons

Este capítulo apresenta os dados relacionados a otimização de OSCs utilizando derivados de perileno como aceitador de elétrons. Foram realizados testes com o perileno diimida conhecido como *N,N'-Bis(3-pentyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide)* (Figura 4), que neste texto será identificado como PDIC5 devido à funcionalização de 5 carbonos de maneira ramificada, ligados aos nitrogênios das imidas da molécula. Este material foi escolhido tendo em vista às propriedades características dos perilenos diimidas [31–34,100–102] bem como o baixo custo desse material [35,36] e efeito positivo do aditivo CN na resposta fotovoltaica, conforme apresentado a seguir.

A Figura 10 apresenta o diagrama de níveis energia dos materiais utilizados na camada ativa, bem como, a posição relativa em relação aos eletrodos e camadas intermediárias.

**Figura 10: Diagrama de níveis de energia dos materiais usados nas OSCs de geometria (ITO/PEDOT:PSS/\*:PDIC5/Ca/Al), o PC<sub>71</sub>BM é apresentado como aceitador de referência ao PDIC5, mostrando níveis de energia compatíveis. \* representa os materiais doadores, PTB7-Th, PTB7 e PBDTTT-CT.**



Fonte: Autoria Própria (2022)

Os valores associados aos níveis HOMO e LUMO da molécula PDIC5 foram obtidos por meio de simulações utilizando o software ORCA [118], com a função de base introduzida por Axel Becke nos parâmetros Lee- Yang-Parr (B3LYP) [119], que fornece as superfícies de potencial associadas aos níveis de energia do PDIC5. Os valores de energia obtidos para os níveis HOMO e LUMO foram de 6,05 eV e 3,53 eV, respectivamente, sendo comparáveis com os valores reportados na literatura de 6,10 eV e 3,74 eV, respectivamente [120].

Para fins de comparação, são apresentados os níveis de 3 copolímeros doadores (PTB7-Th, PTB7 e PBDTTT-CT) e do aceitador comumente usado em OSCs (PC<sub>71</sub>BM). Considerando os níveis de energia, foi verificado que a blenda PTB7-Th:PDIC5 é mais promissora, uma vez que a interface entre os materiais resulta em  $V_{oc}$  teórico de 1,24 V, superior aos valores teóricos esperados das blendas PTB7:PDIC5 e PBDTTT-CT:PDIC5 (1,15 V e 1,11 V respectivamente).

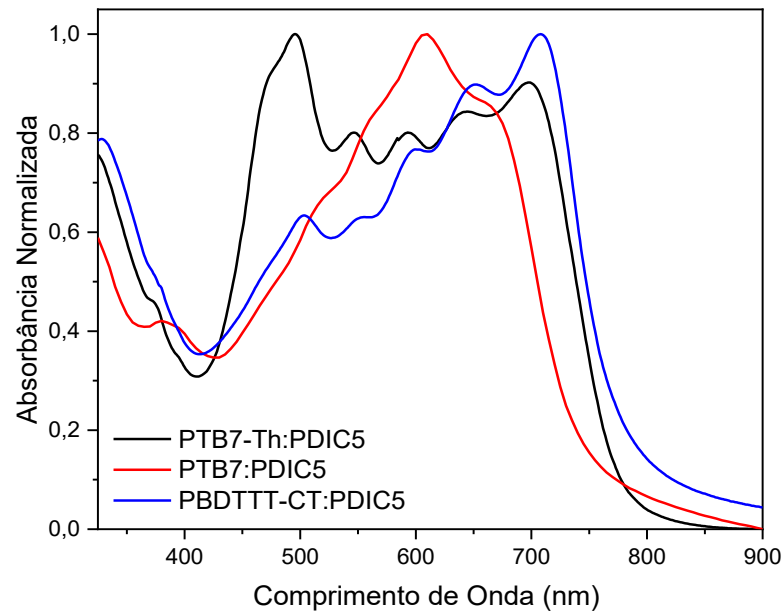
Comparativamente ao PC<sub>71</sub>BM, o PDIC5 mostra-se mais promissor como aceitador, devido ao maior valor esperado para o  $V_{oc}$  teórico e melhor alinhamento energético na interface  $LUMO_{doador}/LUMO_{aceitador}$ , fator que favorece o transporte de elétrons [121].

### 3.1 Propriedades óticas das camadas ativas

Nesta seção são apresentadas e discutidos as análises de propriedades óticas das camadas ativas das células, através dos espectros de absorbância UV-VIS, índice  $n$  e coeficiente  $k$  obtidos por espectroscopia elipsometria.

A Figura 11 apresenta os espectros de absorbância dos filmes de PTB7:PDIC5, PBDTTT-CT:PDIC5 e PTB7-Th:PDIC5. É possível observar que na faixa de absorção de 400 nm até 625 nm, predominantemente do PDIC5, a blenda PTB7-Th:PDIC5 apresenta uma contribuição maior do PDIC5 para a absorção total na camada, devido a absorção relativa do PTB7-Th e PDIC5 estarem no mesmo patamar em seus respectivos intervalos do comprimento de onda.

**Figura 11: Absorbância dos filmes de PTB7:PDIC5 (1 % CN), PBDTTT-CT:PDIC5 (1 % CN) e PTB7-Th:PDIC5 (0,5% CN).**



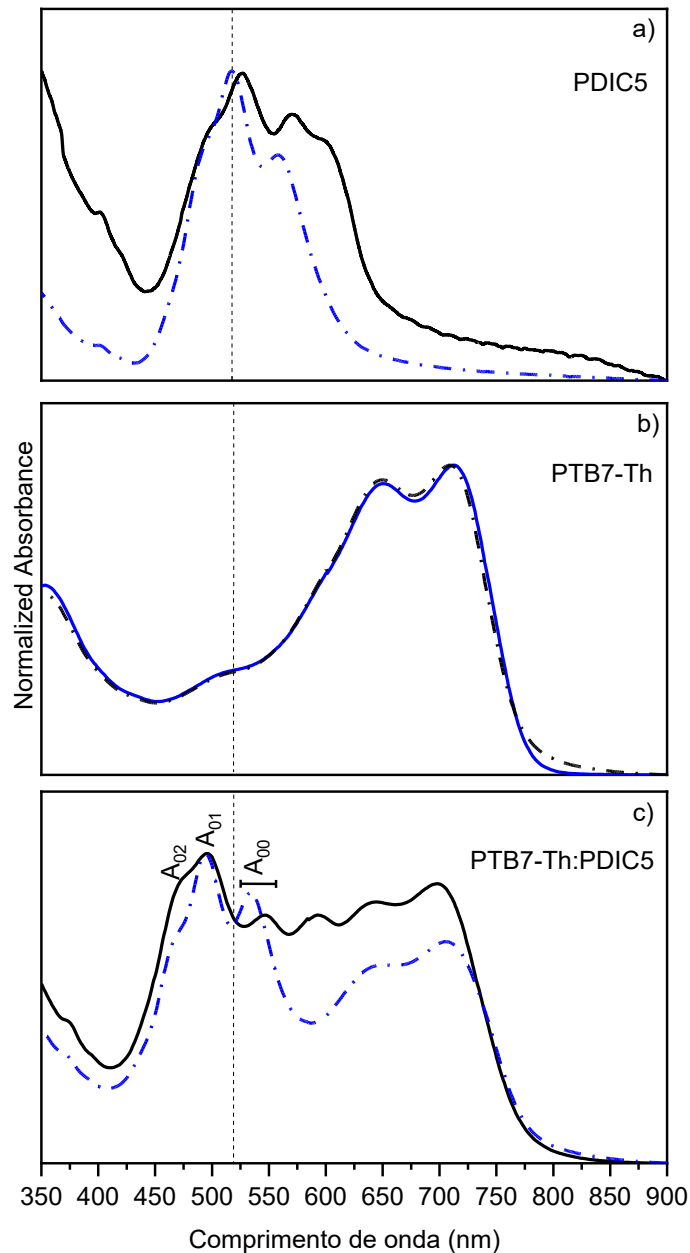
**Fonte: Autoria Própria (2022)**

As três blendas apresentam propriedades óticas adequadas para atuação como camada ativa em OSCs, em termos de ampla absorção na região visível do espectro solar. No entanto, comparativamente, o filme PTB7-Th:PDIC5 apresenta alta absorbância em uma faixa maior de comprimentos de onda (400 nm - 825 nm), tendo contribuições similares do PDIC5 e PTB7-Th. Portanto, as análises do efeito do aditivo CN nas propriedades óticas, bem como na resposta fotovoltaicas, foram mais direcionadas para a blenda PTB7-Th:PDIC5.

A Figura 12 apresenta os espectros de absorbância UV-VIS medidos do filme de PDIC5 (Figura 12a), PTB7-Th (Figura 12b) e PTB7-Th:PDIC5 (Figura 12c) preparados com ou sem o aditivo CN.



Figura 12: Espectros de absorvância UV-VIS dos filmes de a) PDIC5, b) PTB7-Th e c) PTB7-Th:PDIC5, com 0,5 % CN (linha preta) e sem CN (linha azul) como aditivo.



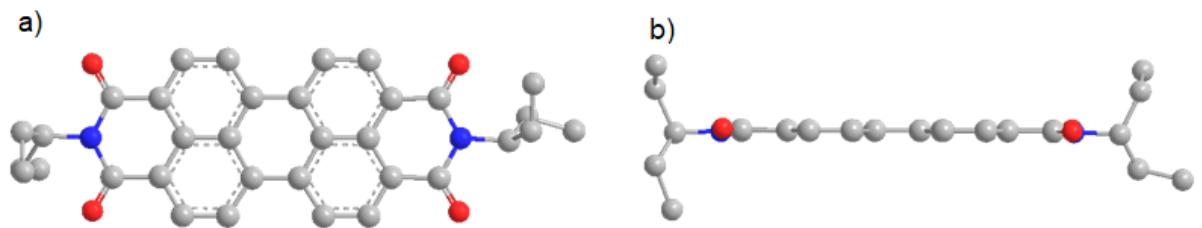
Fonte: Autoria Própria (2022)

O espectro de absorvância do PDIC5 é composto por bandas sobrepostas com máximos em 465 nm, 495 nm e 540 nm, devido a transições eletrônicas  $\pi-\pi^*$ , com bandas vibrônicas identificadas como  $A_{02}$ ,  $A_{01}$  e  $A_{00}$ , respectivamente.

O espectro do PDIC5 (Figura 12a) mostra que o CN provoca um deslocamento para o vermelho, quando comparado com o espectro medido do filme sem aditivo. Ainda, verifica-se um aumento na razão  $A_{00}/A_{01}$ , de 0,72 para 0,86 no filme preparado com CN. Estes resultados indicam que o CN altera a conformação molecular e

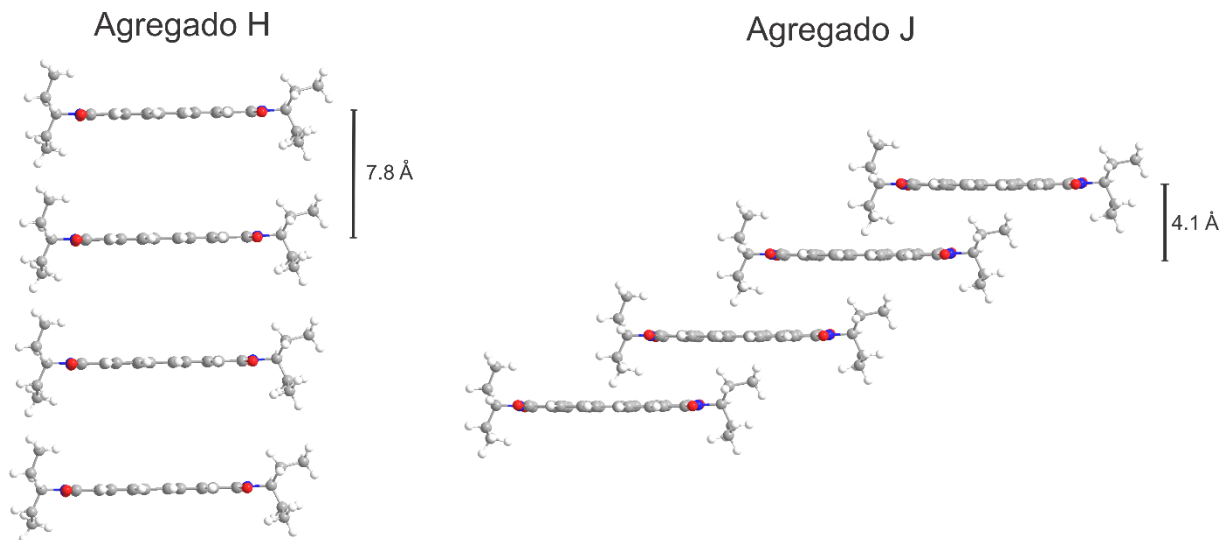
cristalinidade do PDIC5 [36], com formação predominante de agregados do tipo J (tail-to-tail) (Figura 14). Este resultado pode ser atribuído aos grupos funcionais que favorecem ao empilhamento nesta conformação, conforme geometria otimizada apresentada na (Figura 13). Na conformação em agregados tipo H, a distância interplanar é de 7,8 Å, enquanto nos agregados tipo J, a distância interplanar é da ordem de 4,1 Å.

**Figura 13: a) Visão superior e b) lateral da molécula de PDIC5, otimizada através de simulações por DFT.**



Fonte: Autoria Própria (2022)

**Figura 14: Agregados tipo H e tipo J da molécula PDIC5.**



Fonte: Autoria Própria (2022)

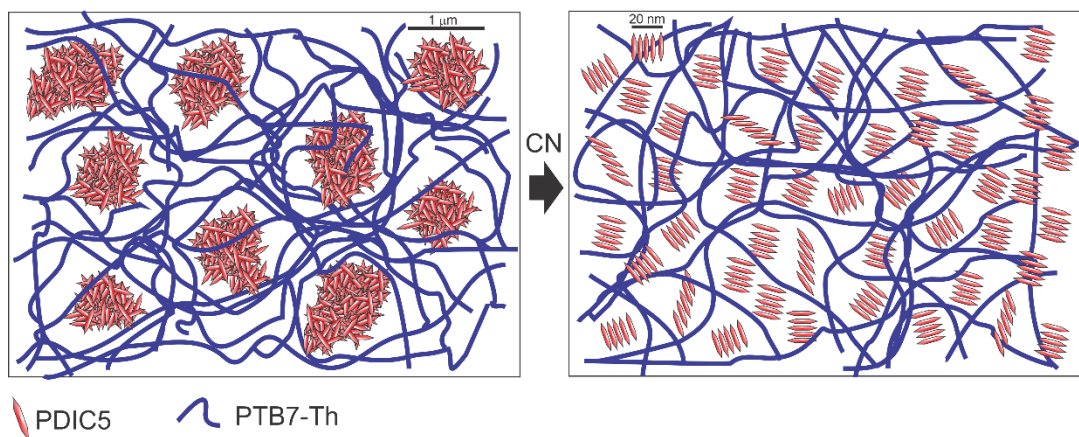
Os espectros dos filmes de PTB7-Th (Figura 12b) mostram que CN não tem influência significativa na absorbância.

Ambos PDIC5 e PTB7-Th têm espectros de absorbância complementares, favorecendo a absorção de fótons em uma região ampla do espectro de emissão solar. O espectro adquirido do filme PTB7-Th:PDIC5 (Figura 12c) mostra que o CN atenua os picos relativos à absorbância do PDIC5. Onde há uma absorbância relativa maior do PDIC5 em comparação ao PTB7-Th sem o uso do aditivo CN. No espectro

combinado com uso de CN, a intensidade relativa dos picos relacionados ao PDIC5 e PTB7-Th estão próximos, indicando que o PDIC5 contribui de maneira mais equilibrada na absorbância em conjunto com o PTB7-Th.

Isso indica que no espectro combinado sem aditivo, a formação de agregados do PDIC5 cria um efeito de bloqueio que diminui a absorção na fase do PTB7-Th, o que pode impactar negativamente na geração de éxcitons na camada ativa, enquanto no espectro combinado o uso de CN age de modo a facilitar a absorção tanto na fase do PDIC5, quanto na fase do PTB7-Th. O espectro combinado com CN também mostra uma diminuição na razão dos picos  $A_{00}/A_{01}$  atribuídos ao PDIC5, de 0,87 para 0,8, para os filmes sem aditivo e com aditivo, respectivamente, isso em conjunto com o surgimento de um pico em  $\sim 600$  nm é associado a formação de agregados do tipo H na fase do PDIC5 [122], mas o *redshift* do pico  $A_{00}$  no filme com aditivo indica que apesar da formação predominante de agregados tipos H na blenda, ainda ocorrem a formação de agregados do tipo J, a distribuição desses agregados na blenda com e sem o uso de CN, é representado na Figura 15.

**Figura 15: Representação da distribuição dos agregados de PDIC5 na blenda PTB7-Th:PDIC5 sem e com o uso do aditivo CN.**

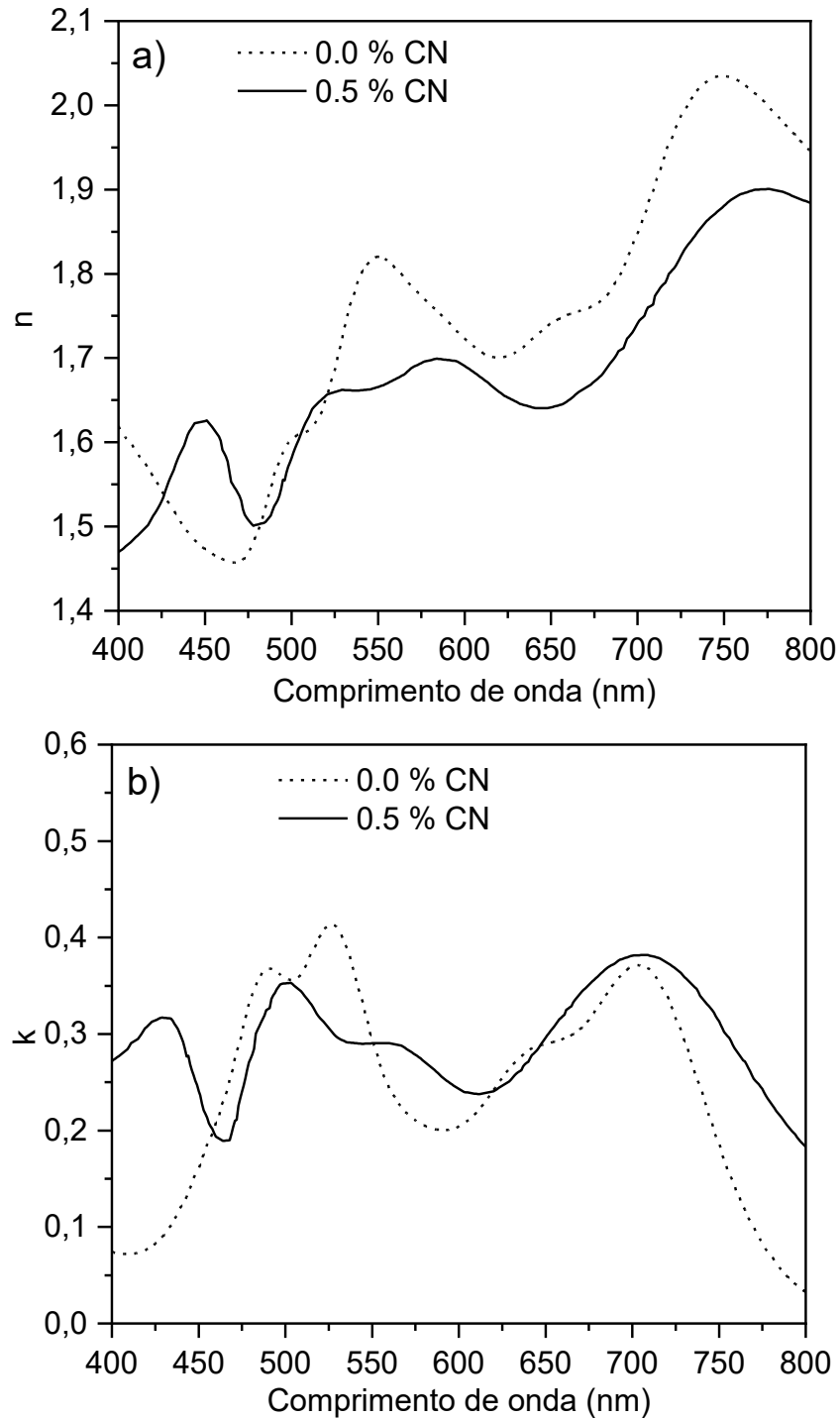


**Fonte: Autoria Própria (2022)**

Através de espectroscopia por elipsometria foram obtidos o índice de refração ( $n$ ) e o coeficiente de extinção ( $k$ ) dos filmes de PTB7-Th:PDIC5 com e sem uso de CN (Figura 16). Ambos estão associados ao comportamento da luz ao longo do volume dos filmes, que resultam no índice de refração complexo ( $N = n + ik$ ), um índice  $N$  maior estará associado a uma maior absorbância na região do comprimento de onda analisado, dos ftons que se propagam e são absorvidos ao longo do volume

do filme e que irão dar origem ao campo elétrico interno dos filmes, com máximos nos pontos de máxima interferência dos fotons [123].

**Figura 16: Espectros do a) índice  $n$  e b) coeficiente  $k$  dos filmes de PTB7-Th:PDIC5 0,5% CN (linhas sólidas) e 0.0 % CN (linhas pontilhadas).**



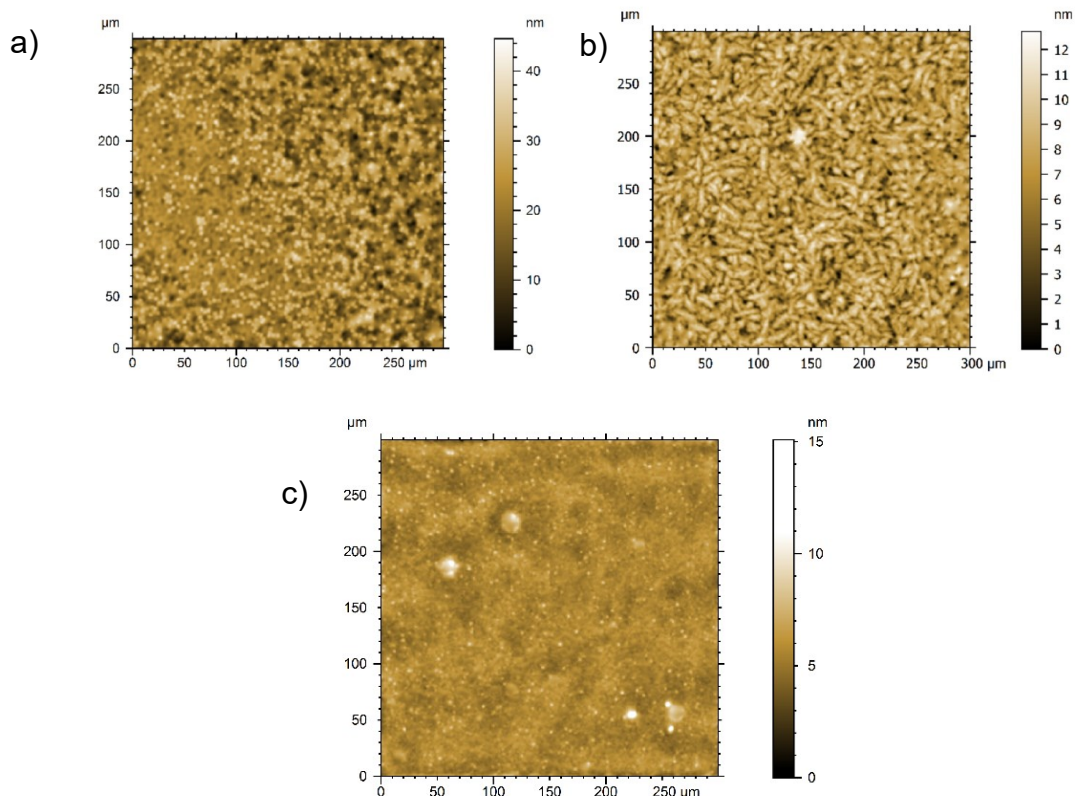
Fonte: Autoria Própria (2022)

### 3.2 Morfologia das camadas ativas

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados sobre as análises morfológicas das camadas ativas das células, obtidas para os filmes de PTB7:PDIC5, PBDTTT-CT:PDIC5 e PTB7-Th:PDIC5 utilizando perfilometria ótica, bem como os resultados comparativos dos filmes de PTB7-Th, PDIC5 e PTB7-Th:PDIC5 com e sem uso do aditivo CN, utilizando AFM.

As imagens de perfilometria ótica adquiridas dos filmes de PTB7:PDIC5 (1% CN), PBDTTT-CT:PDIC5 (1% CN) e PTB7-Th:PDIC5 (0,5% CN) são apresentadas na Figura 17. Estas imagens mostram que o polímero doador impacta na morfologia final. Comparativamente, os filmes PTB7:PDIC5 (1% CN), PBDTTT-CT:PDIC5 (1% CN) apresentam estruturas maiores, resultando em  $R_{rms}$  de  $5,0 \pm 0,5$  nm e  $1,7 \pm 0,2$  nm, respectivamente, enquanto o filme PTB7-Th:PDIC5 (0,5% CN) apresenta  $R_{rms}$  de  $0,8 \pm 0,3$  nm, o que indica que essa blenda possui maior potencial para aplicação em camada ativa nas OSCs, pois apresenta filme mais uniforme e menor separação de fase entre o material doador e aceitador.

**Figura 17: Imagens de perfilometria ótica dos filmes de a) PTB7:PDIC5 (1 % CN), b) PBDTTT-CT:PDIC5 (1% CN) e c) PTB7-Th:PDIC5 (0,5 % CN).**



Fonte: Aatoria Própria (2022)

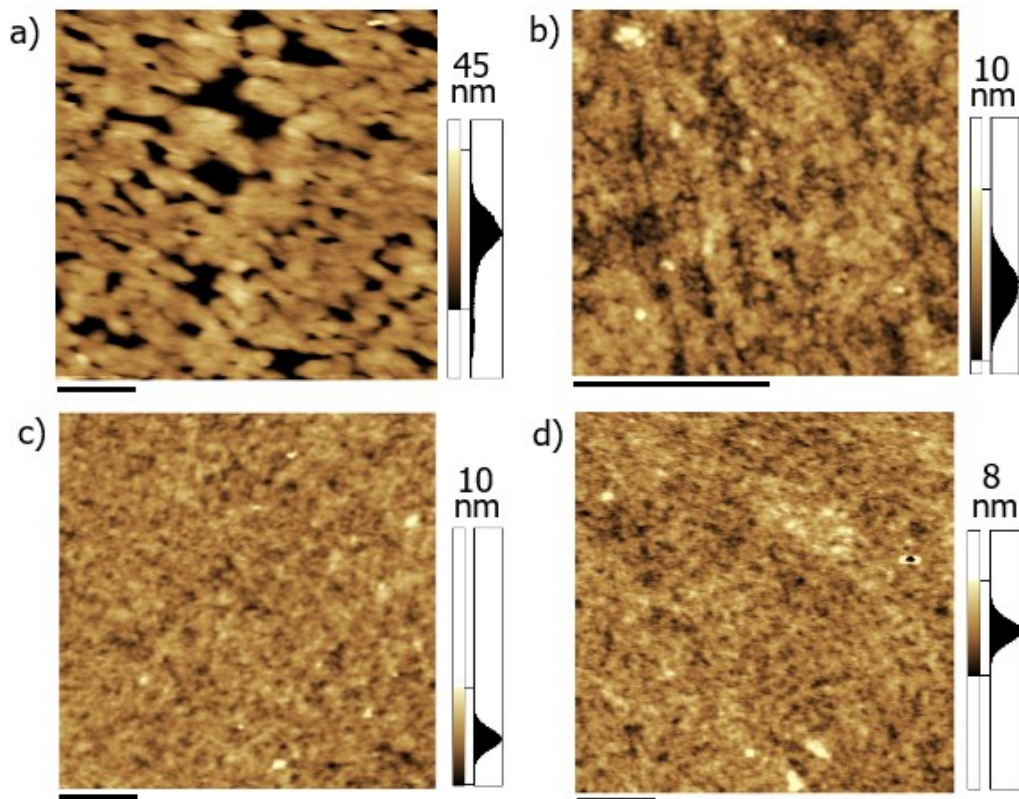
Portanto, o efeito do aditivo CN foi investigado para o copolímero PTB7-Th e para a molécula PDIC5, uma vez que o polímero PTB7-Th apresenta características mais promissoras como material doador de elétrons para o PDIC5, conforme descrito nas seções anteriores.

A Figura 18 apresenta as imagens de topografia, obtidas por AFM, dos filmes de PDIC5 e PTB7-Th, processados sem aditivo e com aditivo. Comparativamente, o filme sem aditivo apresenta estruturas de tamanho médio igual a  $(300 \pm 20 \text{ nm})$ , enquanto o filme de PDIC5 (0,5 % CN) mostra morfologia mais homogênea, com nanoestruturas organizadas com tamanhos da ordem  $\sim 20 \text{ nm}$ , isso se reflete diretamente no  $R_{\text{rms}}$  dos filmes, apresentando uma diminuição no valor de  $(9,8 \pm 0,2 \text{ nm})$  para  $(1,5 \pm 0,1 \text{ nm})$ . Este resultado pode ser atribuído ao maior ponto de ebulição e menor pressão de vapor do aditivo CN, quando comparado ao solvente clorofórmio [124], estes parâmetros aumentam o tempo de secagem dos filmes, resultando em empacotamento mais ordenado das moléculas [125].

Os resultados de AFM estão de acordo com as conclusões obtidas dos espectros de absorvância (seção 3.1, Figura 12a), mostrando que a formação predominante de agregados J nos filmes com aditivo impactou positivamente na morfologia, resultando em estruturas menores devido ao empilhamento das moléculas.

Conforme observado nos espectros UV-VIS dos filmes de PTB7-Th preparados com e sem aditivo, as imagens de topografia dos filmes de PTB7-Th, mostram que o uso de aditivo CN não influi de maneira significativa na morfologia do filme do polímero.

**Figura 18:** Imagens de topografia obtidas por AFM de filmes finos de a) PDIC5, b) PDIC5 (0,5 % CN), c) PTB7-Th e d) PTB7-Th (0,5 % CN). Barra de escala de 500 nm.



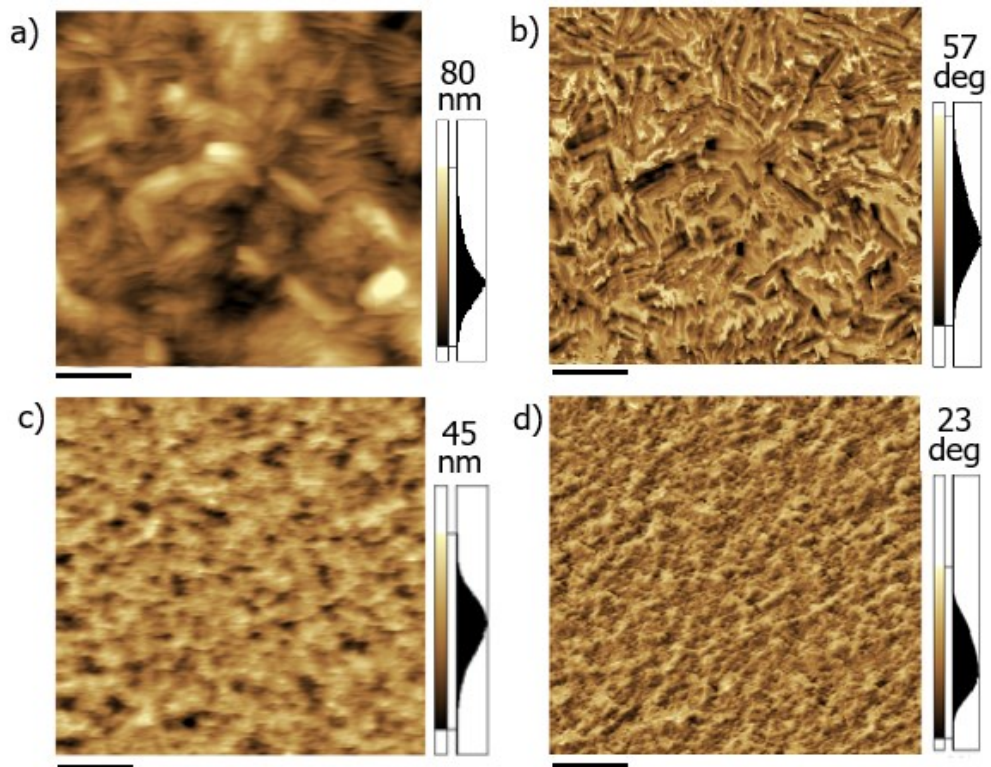
Fonte: Autoria Própria (2022)

A Figura 19 apresenta as imagens de topografia e fase, dos filmes PTB7-Th:PDIC5 sem aditivo e com 0,5 % CN. Estas imagens mostram que o filme PTB7-Th:PDIC5 (0 % CN) apresenta a tendência de formação de nanoestruturas 1D, que ocorre quando o material aceitador PDIC5 é misturado com o doador PTB7-Th. Estas estruturas têm comprimento de  $500 \pm 50$  nm e diâmetro de  $100 \pm 30$  nm, a imagem de fase correspondente também aponta separação de fase na superfície do filme, uma indicação da distribuição heterogênea do aceitador.

Comparativamente, a morfologia do filme de PTB7-Th:PDIC5 (0,5% CN) apresenta mudanças significativa, as estruturas 1D não são observadas, resultando na redução do  $R_{rms}$  de 13 nm para 7 nm, com morfologia mais homogênea e redução da segregação de fases, indicando melhor distribuição do PDIC5 ao longo do filme. Estudos sobre os efeitos de aditivos na distribuição do PDIC5 já foram reportados na literatura. Por exemplo, M. Li et al [126] mostraram que diferenças no parâmetro de solubilidade ( $\Delta\delta$ ) é um fator determinante para as interações intermoleculares entre o aditivo e o PDIC5. Valores de  $\Delta\delta$  menores que  $5 \text{ MPa}^{1/2}$  resultam em interações fortes

e conseqüentemente resultam em filmes com menor segregação de fase, melhor distribuição das interfaces D:A e aumenta a cristalinidade no filme. O CN apresenta  $\Delta\delta = 3,42 \text{ MPa}^{1/2}$  e, portanto, impacta positivamente na morfologia dos filmes de D:PDIC5, de acordo com os resultados observados nas imagens de AFM e espectroscopia UV-VIS (seção 3.1).

**Figura 19: Imagens topografia (esquerda) e fase (direita) obtidas por AFM dos filmes de PTB7-Th:PDIC5 a-b) sem aditivo e c-d) 0,5 % CN (v/v). Barra de escala de 500 nm.**



Fonte: Autoria Própria (2022)

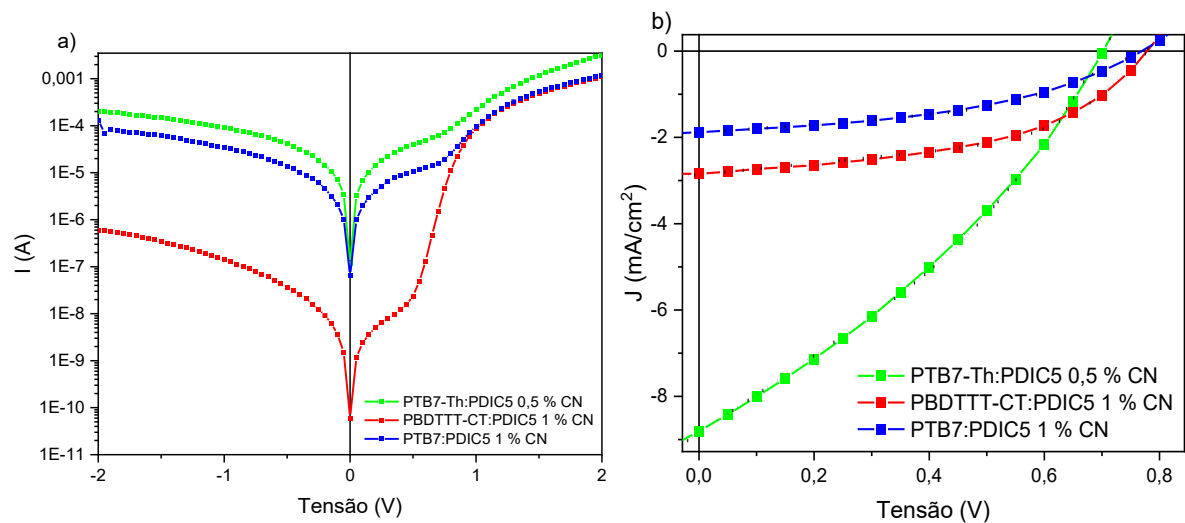
Dessa maneira os dados de caracterização ótica e de morfologia, mostram mudanças significativas nas propriedades dos filmes de PTB7-Th:PDIC5 quando é usado o CN como aditivo, onde essas análises demonstram que as mudanças ocorrem principalmente na fase do PDIC5, já que quando analisado os filmes de PTB7-Th sozinho, não é observado mudanças significativas com o uso do aditivo. Estas mudanças nas propriedades da camada ativa com o uso do aditivo CN, impactam diretamente o desempenho em OSCs. Os resultados referentes à performance dos filmes de polímero doador:PDIC5 como camada ativa em OSCs são reportados na seção seguinte.



### 3.3 Resposta Fotovoltaica

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização das células tendo como camada ativa (D:A 1:1): PTB7:PDIC5 (1% CN), PBDTTT-CT:PDIC5 (1% CN) e PTB7-Th:PDIC5 (0,5% CN). A Figura 20 apresenta as curvas JxV obtidas no escuro (Figura 20a) e sob iluminação (Figura 20b) e a Tabela 2 resume os parâmetros fotovoltaicos.

**Figura 20: Curvas JxV adquiridas a) no escuro e b) sob iluminação em condições AM1.5G. Em b) As linhas pontilhadas são ajustes teóricos da equação do circuito equivalente (Equação 3).**



Fonte: Autoria Própria (2022)

**Tabela 2: Parâmetros fotovoltaicos (ITO/PEDOT:PSS/Camada Ativa/Ca/Al)**

Camada Ativa	$V_{oc}$	$J_{sc}$	$R_s$	$R_{sh}$	FF	$\eta$
	(V)	(mA/cm <sup>2</sup> )	( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	(%)	(%)
PTB7-Th:PDIC5 0,5 % CN	0,70	-8,80	33,37	79,08	32,4	2,0
PTB7:PDIC5 1 % CN	0,77	-1,88	112	871	43,3	0,63
PBDTTT-CT:PDIC5 1 % CN	0,78	-2,84	46	714	48,5	1,0

Fonte: Autoria Própria (2022)

A Figura 20a apresenta as curvas JxV medidas no escuro, em escala log para evidenciar o comportamento de diodo das células no intervalo entre -2 e 2 V. Essa caracterização é uma forma de verificar a qualidade do diodo associado a estrutura da célula, relacionando o formato da curva com as resistências [127] e outros

parâmetros, tais como a razão entre a corrente direta e reversa (fator de retificação). Estas curvas JxV podem ser ajustadas pela Equação 14 [128]:

$$I = I_s \left[ \exp\left(\frac{q}{nkT}(V - IR_s)\right) - 1 \right] + G_{sh}(V - R_s I) \quad (\text{Equação 14})$$

onde  $G_{sh}$  é condutância shunt ( $G_{sh} = 1/R_{sh}$ ).

Comparativamente, as camadas ativas testadas apresentaram valores adequados de  $V_{oc}$  da ordem de 0,70 a 0,78 V. Comumente, valores menores de  $V_{oc}$  estão associados à baixa resistência em paralelo ( $R_{sh}$ ), que indica a ocorrência de perdas de fotocorrente devido a presença de defeitos e armadilhas ao longo do volume do dispositivo [28,120,129]. Neste sentido, o valor de  $V_{oc}$  de 0,70 V, observado no dispositivo contendo o filme PTB7-Th:PDIC5 0,5 % CN como camada ativa, pode ser atribuído ao baixo valor de  $R_{sh}$ , quando comparado com os outros dois dispositivos.

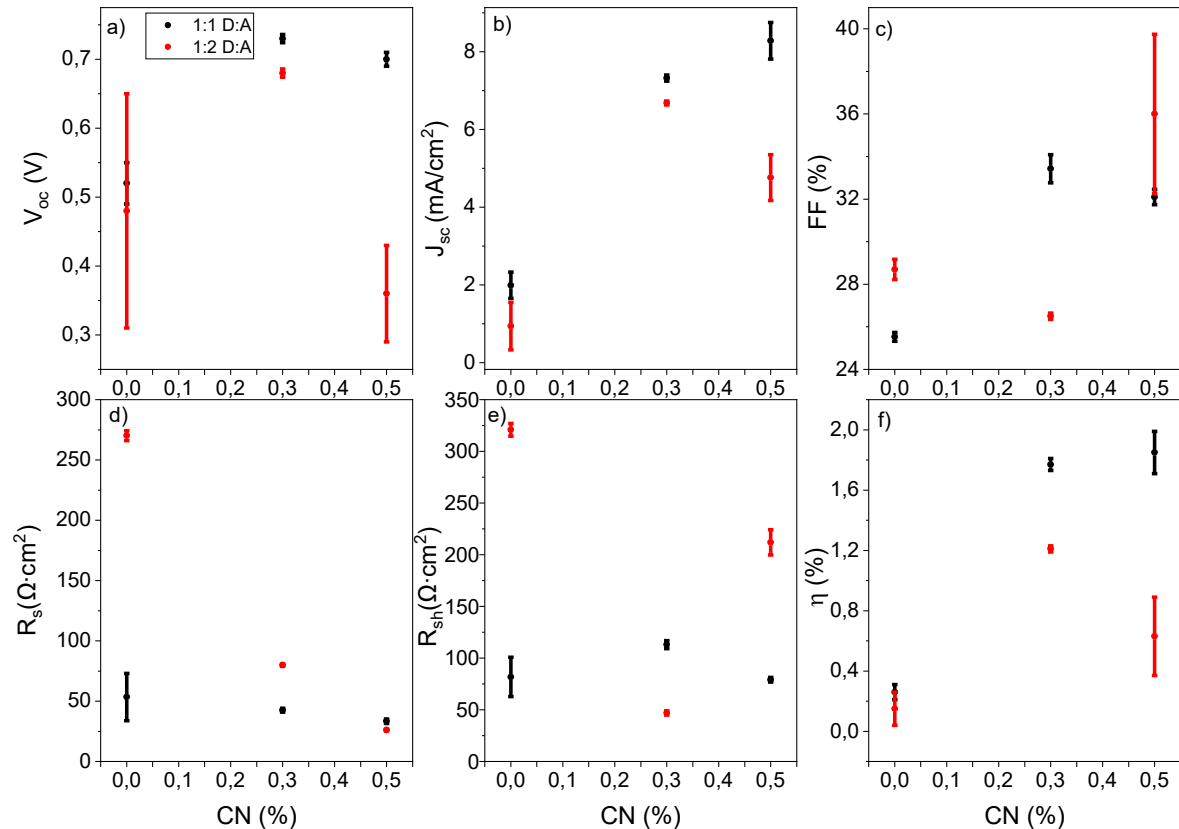
Por outro lado, o valor de  $J_{sc}$  obtido com o filme PTB7-Th:PDIC5 0,5 % CN como camada ativa é superior, fator que pode ser atribuído ao menor valor de resistência em série ( $R_s$ ), parâmetro que indica menores resistências nas interfaces D:A na camada ativa e entre as camadas do dispositivo, favorecendo o transporte de carga até os eletrodos e a manutenção da densidade de corrente na célula. Ainda, conforme mostrado na Figura 11, o filme PTB7-Th:PDIC5 tem espectro de absorção mais amplo em relação ao espectro de emissão solar, quando comparado com os outros dois filmes. Neste caso, a absorção de fótons em um espectro mais amplo impacta diretamente na fotocorrente gerada [130]. Além destes fatores, a

Figura 17 também mostra que o filme de PTB7-Th:PDIC5 é mais uniforme, os filmes PTB7:PDIC5 (1% CN), PBDTTT-CT:PDIC5 (1% CN) apresentam cristais ou buracos ao longo da superfície.

Portanto, análises mais detalhadas foram feitas no filme PTB7-Th:PDIC5 como camada ativa, em termos da influência da proporção D:A e do aditivo CN em células com geometria ITO(100 nm)/PEDOT:PSS (40 nm)/PTB7-Th:PDIC5/Ca (15 nm)/Al (70 nm), bem como as análises por TMM conforme será apresentado na seção 3.4.

A Figura 21 (a-f) apresenta os parâmetros fotovoltaicos das células com camada ativa PTB7-Th:PDIC5 com proporções D:A de 1:1 e 1:2, variando a concentração de CN de 0,0%, 0,3 % e 0,5 % CN.

**Figura 21: Parâmetros fotovoltaicos a)  $V_{oc}$ , b)  $J_{sc}$ , c) FF, d)  $R_s$ , e)  $R_{sh}$  e f)  $\eta$  em função da concentração de CN usado na preparação das camadas ativas com proporção D:A 1:1 e 1:2. As barras de erro foram calculadas a partir do desvio padrão da média de 12 amostras de cada condição.**



Fonte: Autoria Própria (2022)

A Figura 21a apresenta a mudança do  $V_{oc}$  em função do uso de CN na solução da camada ativa, é possível observar a adição de até 0,3 % CN resulta no aumento do  $V_{oc}$  em ambas as proporção D:A (1:1 e 1:2) e diminui a variação do valor médio do  $V_{oc}$  das células obtidas nas mesmas condições. A adição de 0,5 % CN resultou em queda do  $V_{oc}$  na ordem de 0,02 V para as células com proporção 1:1, sendo mais acentuada nas células com proporção 1:2 (redução de ~0,3 V). O parâmetro  $V_{oc}$  é sensível as mudanças na morfologia da camada ativa [28] e como mostrado na Figura 18, o CN altera a morfologia principalmente na fase do PDIC5, isso resulta na diminuição das estruturas de PDIC5 na camada ativa, conforme observado na Figura 19. Estas alterações favoreceram o  $V_{oc}$  nas amostras com 0,3 % CN. O mesmo efeito

da mudança de morfologia também está associado ao aumento observado no  $J_{sc}$  (Figura 21b), onde a melhor distribuição das interfaces D:A ao longo do volume do filme da camada ativa, devido a diminuição das estruturas de PDIC5, auxiliam na dissociação do éxciton, o que acarreta no aumento da fotocorrente [36].

Ambos os parâmetros FF e  $J_{sc}$  são afetados pelas mudanças nos valores das resistências em série e shunt. Os parâmetros  $R_s$  (Figura 21d) e  $R_{sh}$  (Figura 21e) foram obtidos dos ajustes teóricos da Equação 3, que se refere ao circuito equivalente das células. A mudança na morfologia e diminuição do  $R_{rms}$  da camada ativa auxiliaram na redução da resistência de interface entre a camada ativa e as camadas intermediárias (Figura 21d), resultando em aumento do  $J_{sc}$  (Figura 21b) e FF (Figura 21c) e, conseqüentemente, no aumento da eficiência

Em contrapartida o uso do aditivo acarreta na diminuição do  $R_{sh}$  (Figura 21e), efeito mais acentuado nas células com proporção D:A de 1:2, resultando no aumento da corrente de fuga, afetando os valores do  $V_{oc}$  e FF. Além disso, há menor reprodutibilidade entre o desempenho das células, conforme observado pela maior barra de erro associado aos valores de eficiência. Por outro lado, verifica-se um ligeiro aumento do  $R_{sh}$  para a célula contendo até 0,3 % CN e proporção D:A de 1:1.

Considerando os dados mostrados na Figura 21e, o aumento de  $\eta$  é da ordem de  $\sim 7$  vezes (de  $0,26 \pm 0,05$  % para  $1,85 \pm 0,14$  %) para a célula preparada com 0,5% CN e proporção D:A de 1:1, quando comparado com a célula com mesma proporção D:A e sem aditivo. Isto pode estar associado as mudanças da morfologia observadas por AFM. Resultados suportados pela literatura, onde Li *et al.* [126] reportou células contendo a camada ativa PTB7:PDIC5 (CN 0,75 %) comparando a performance com dispositivos sem aditivo. Os autores consideram que há um aumento das interações entre as moléculas de PDI na presença do CN, reduzindo as microestruturas e aumentando a fração amorfa da blenda. Estes fatores resultam em maior geração de carga e mobilidade dos portadores que, neste caso aumento o fator  $\eta$  de 0,02 % para 1,6 %. Neste sentido, Yang *et al.* [131] também demonstrou que a diminuição do tamanho destas microestruturas, ou seja menor separação de fase D:A, favorecem os processos de dissociação dos excítons e mobilidade dos portadores de carga.

Conforme apresentado nas Figura 12 e Figura 16, além das propriedades elétricas, as propriedades óticas do filme PTB7-Th:PDIC5 também foram impactadas

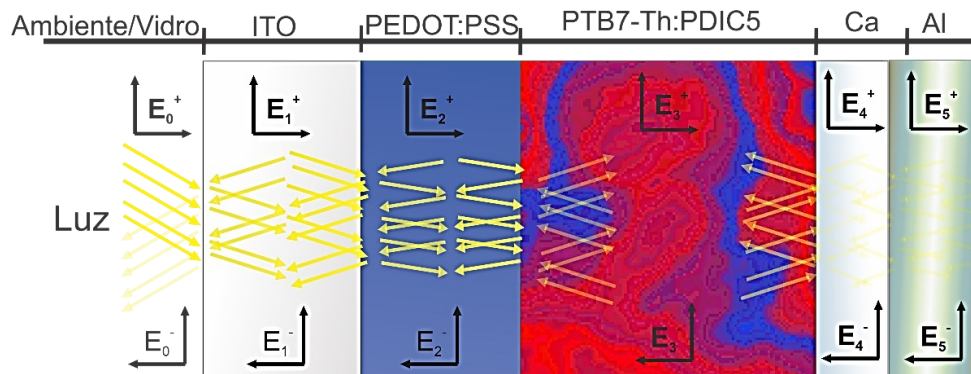
pelas alterações de morfologia resultantes da adição de CN na solução da camada ativa e, portanto, este filme foi estudado pelo método de TMM para identificar mudanças do comportamento da luz dentro da célula, conforme mostrado na seção a seguir.

### 3.4 Simulação por TMM

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados da simulação por TMM dos dispositivos com geometria ITO(100 nm)/PEDOT:PSS (40 nm)/PTB7-Th:PDIC5 (espessura variável)/Ca (15 nm)/Al (70 nm). Os valores de índice de refração ( $n$ ) e coeficiente de extinção ( $k$ ) das camadas de ITO, PEDOT:PSS, Ca e Al foram extraídos da referência [117]. Para as camadas ativas de PTB7-Th:PDIC5 estes dados foram obtidos por elipsometria, conforme apresentado na Figura 16.

Durante a interação da luz com a célula, ao atingir o substrato e eletrodo transparente, parte dos fótons são absorvidos ao longo da camada, refletidos internamente nas interfaces ou transmitidos para a próxima camada. Portanto, ocorre a formação de diferentes padrões de interferência da luz em cada camada. Estes padrões podem ser simulados utilizando as componentes do índice de refração complexo de cada camada, através da matriz de espalhamento  $S$  (Equação 9) em conjunto com os termos do campo elétrico resultante propagante ( $E^+$ ) e campo elétrico resultante contrapropagante ( $E^-$ ), que irão resultar no campo elétrico  $E$  total [123]. A Figura 22 apresenta um diagrama do comportamento do campo elétrico nas interfaces.

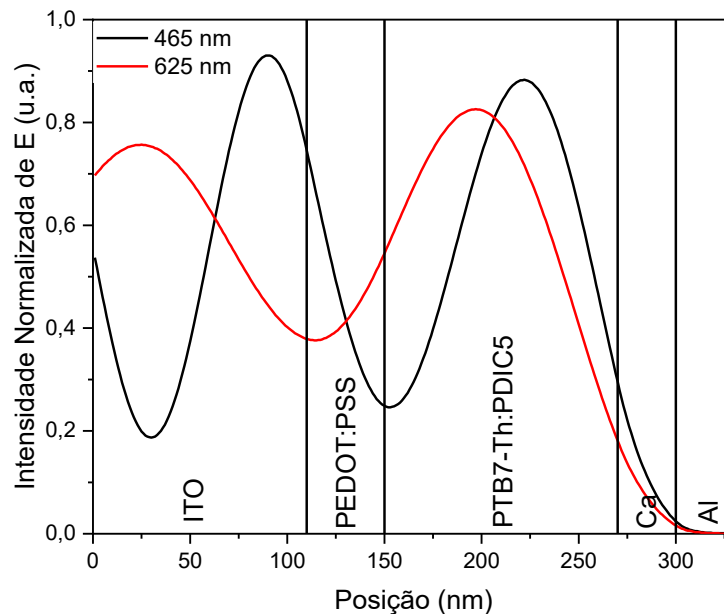
**Figura 22: Diagrama esquemático do comportamento da luz nas interfaces e a formação dos campos elétricos resultantes propagantes  $E^+$  e contrapropagantes  $E^-$ .**



Fonte: Autoria Própria (2022)

Utilizando a Equação 10 obtém-se o campo elétrico  $E$  em função da distância ao longo da seção transversal do dispositivo, esse padrão representa a intensidade de  $E$  em cada camada ao longo do volume para cada comprimento de onda. O máximo de interferência difere para cada comprimento de onda, pois as componentes do índice de refração complexo e de absorção dependem do material que compõem a camada. A Figura 23 mostra que os máximos de  $E$  ocorrem em posições diferentes para os comprimentos de onda 465 nm e 625 nm.

**Figura 23: Intensidade do Campo Elétrico para os comprimentos de onda 465 nm e 625 nm.**



**Fonte: Autoria Própria (2022)**

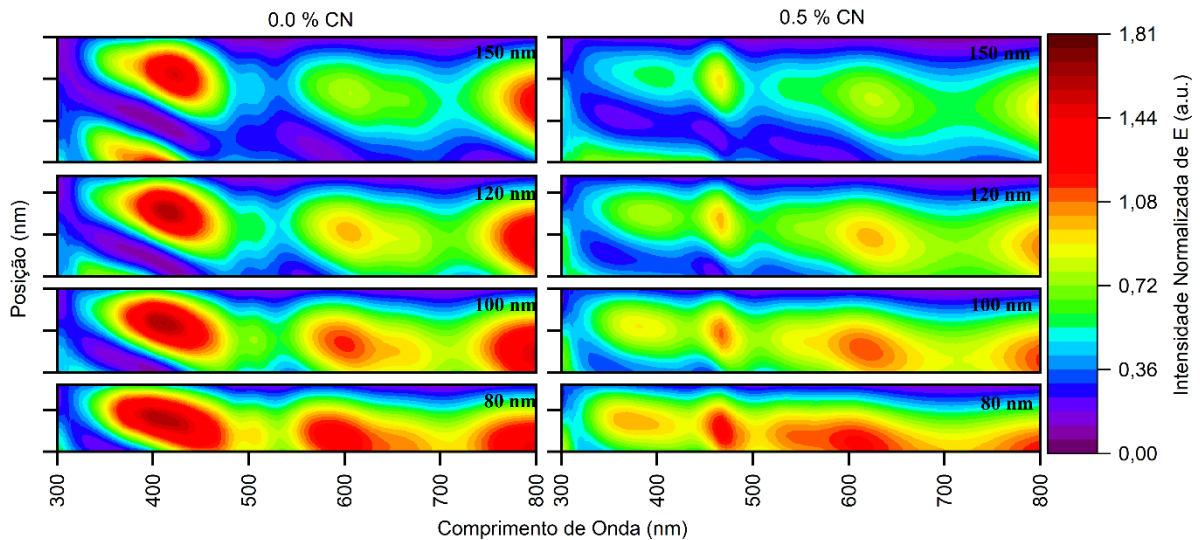
No caso de dispositivos fotovoltaicos, é interessante que o máximo esteja bem localizado no centro da camada ativa, de forma a favorecer geração, migração e dissociação dos éxcitons e posterior coleta das cargas pelos eletrodos [132]. Portanto, a distribuição do campo elétrico interno na camada ativa determina a fotocorrente que pode ser gerada no dispositivo [133].

A Figura 24 apresenta a distribuição do campo elétrico simulado nos dispositivos sem aditivo e com 0,5 % de CN, com espessuras de 80, 100, 120 e 150 nm para a camada ativa. Considerando os máximos dos espectros de absorvância apresentados na Figura 12c, a fim de aumentar a captação/absorção de luz dentro do dispositivo, é desejável que a interferência construtiva seja produzida próximo aos valores de comprimento de onda de 480-500 nm (absorvância do aceitador) e 650-700 nm (absorvância do doador). Sabe-se que ambos os materiais contribuem para a

geração de excitons [134] e, portanto, esse processo de aprisionamento de luz no interior do dispositivo pode ser otimizado para coletar mais fótons. Os padrões do campo elétrico interno mostrados na Figura 24 indicam que as respostas fotovoltaicas mais promissoras são esperadas de filmes com espessura entre 120 nm e 150 nm.

Nesta faixa, a distribuição do campo elétrico promoverá a absorbância no meio caminho de interface com PEDOT:PSS e eletrodos superiores, favorecendo a extração de carga tanto na parte superior quanto na inferior eletrodos, após a dissociação do éxciton.

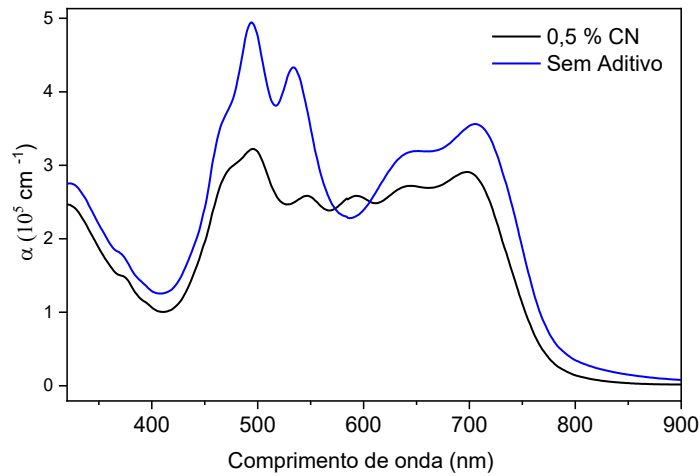
**Figura 24: Visão lateral da distribuição do campo elétrico na camada ativa de PTB7-Th:PDIC5 com espessuras de 80 nm, 100 nm, 120 nm e 150 nm**



**Fonte: Autoria Própria (2022)**

O controle de ambos os parâmetros, campo elétrico máximo versus comprimento de onda e campo elétrico máximos versus espessura de camada ativa, devem ser considerados principalmente em filmes preparado com aditivo CN, onde há uma ligeira redução no coeficiente de absorção experimental, conforme apresentado na Figura 25.

**Figura 25: Coeficiente de absorção adquirido de filmes finos de PTB7-Th:PDIC5 (1:1) sendo 0.0 % CN (linha azul) e 0,5% CN (linha preta).**



**Fonte: Autoria Própria (2022)**

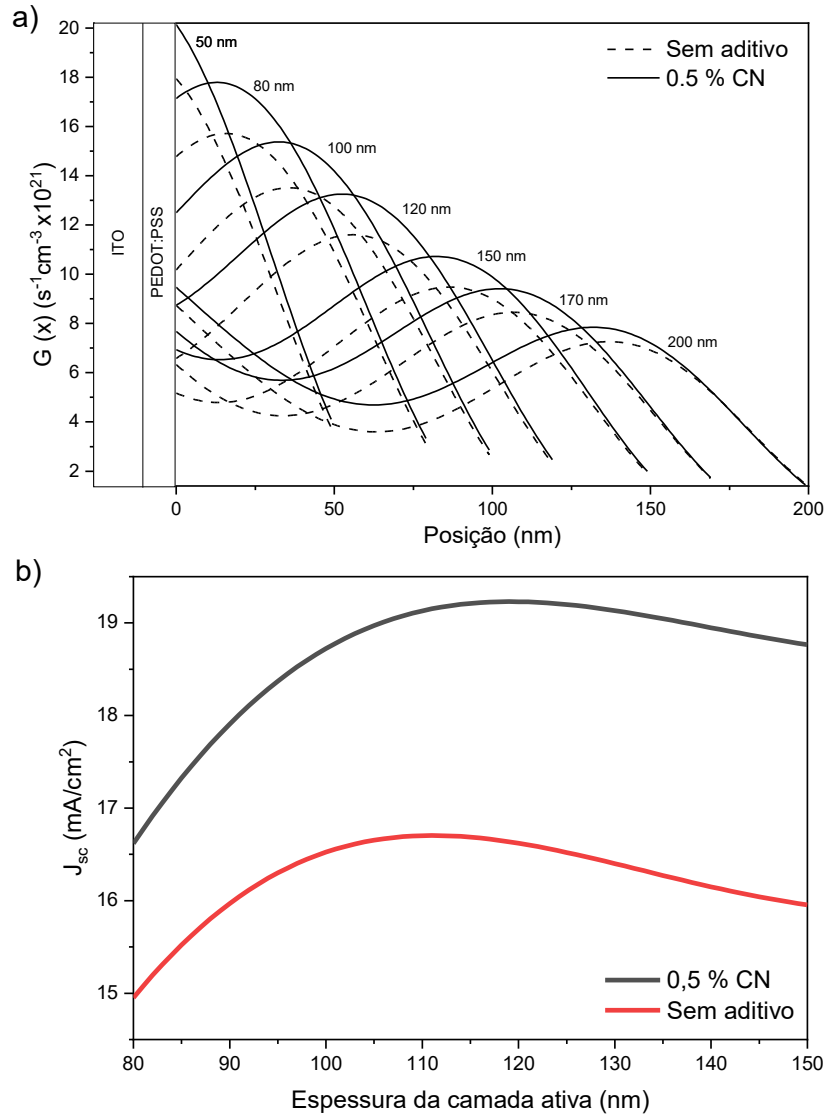
Para correlacionar a distribuição do campo elétrico e a taxa de geração de excitons, foram feitas simulações utilizando a Equação 12, para diferentes espessuras de camada ativa, os perfis resultantes da taxa de geração de excitons estão apresentados na Figura 26a. Embora a intensidade do campo elétrico seja maior em filmes finos (80 nm), seus máximos ocorrem próximos a interface PEDOT:PSS/camada ativa e assim, a maioria dos excitons gerados tenderá a se dissociar nesta região e os elétrons podem não ser coletados pelo eletrodo superior, devido à processos de recombinação ou presença de armadilhas.

Além disso, a não uniformidade na geração de portadores de carga também pode resultar em acúmulo de carga espacial nas interfaces e, conseqüentemente, em um aumento na perda devido à recombinação, reduzindo assim o fator de preenchimento FF [135].

Outro efeito deletério sobre o FF devido ao acúmulo de carga interfacial, é a curva J-V em forma de S, este efeito tem sido abordado por vários autores nos últimos anos [136,137]. Para otimizar a geração espacial de portadores de carga, alguns autores inseriram uma camada adicional de óxido (ZnO ou TiOx) entre a camada ativa e o eletrodo refletivo, provocando uma redistribuição do campo elétrico dentro do dispositivo, aumentando assim a absorção de luz e geração de carga [138,139]. Neste trabalho, a taxa de geração de exciton é otimizada variando a espessura da camada ativa, os melhores resultados são esperados em filmes com espessura entre 120 -150 nm conforme ilustrado na Figura26a.



**Figura 26: a) Taxa de geração de excitons e b)  $J_{sc}$  simulado para diferentes espessuras da camada ativa.**



**Fonte: Autoria Própria (2022)**

Ainda, conforme apresentado na Figura 26b e dos resultados experimentais, o  $J_{sc}$  é o parâmetro mais afetado pela adição do CN na solução da camada ativa, aumentando de 2,36 para 8,80  $mA/cm^2$ . Os valores teóricos do  $J_{sc}$  foram obtidos pela Equação 13 considerando eficiência quântica interna de 100% (IQE), ou seja que toda a energia dos fótons absorvida resulta em fotocorrente. Também se verifica a influência da espessura da camada ativa no valor esperado de  $J_{sc}$  e o uso de 0,5% CN aumenta o  $J_{sc}$  em todo o range considerado de espessuras. Essa melhora decorre das mudanças de morfologia e parâmetro  $k$  com espectro mais amplo, conforme

mostrado na Figura 16. Os resultados simulados apontaram que os dispositivos com camada ativa com espessura de 80 nm podem apresentar um  $J_{sc}$  de 15 mA/cm<sup>2</sup> e 16,6 mA/cm<sup>2</sup>, para as células 0,0 % CN e com 0,5% CN, respectivamente, atingindo valores máximos de ordem de 16,7 mA/cm<sup>2</sup> e 19,3 mA/cm<sup>2</sup>, para as células 0.0 % CN (110 nm) e com 0,5% CN (120 nm), respectivamente.

Os valores simulados para o  $J_{sc}$  estão acima dos valores obtidos experimentalmente. Na prática, os valores de IQE não são 100% devido às perdas em processo de recombinação radiativa e não radiativa. No entanto, as simulações por TMM demonstram que valores mais altos de  $J_{sc}$  podem ser obtidos com otimizações no processamento para melhorar a distribuição de PDIC5 ao longo do volume, tais como uso de outras concentrações do CN, processos de pós aquecimento dos filmes, uso de outros aditivos e solventes [36,140,141].

No entanto, os resultados comparativos indicam que o CN melhora a morfologia, diminuindo estruturas observadas nos filmes, e altera as propriedades óticas de modo a ter um impacto positivo na performance do material em OSCs, o que foi verificado por TMM, isso resulta em maior  $\eta$  para OSCs-BHJ que utilizem derivados de perileno como material aceitador de elétrons, utilizando o aditivo CN na solução da camada ativa.

## Capítulo 4: MoO<sub>3</sub> como Camada Intermediária

Este capítulo apresenta os resultados da caracterização de suspensões aquosas de MoO<sub>3</sub> NPs obtidas por LASIS, o processamento destas suspensões em filmes finos por deposição ultrassônica e aplicação como camada intermediária em OSCs.

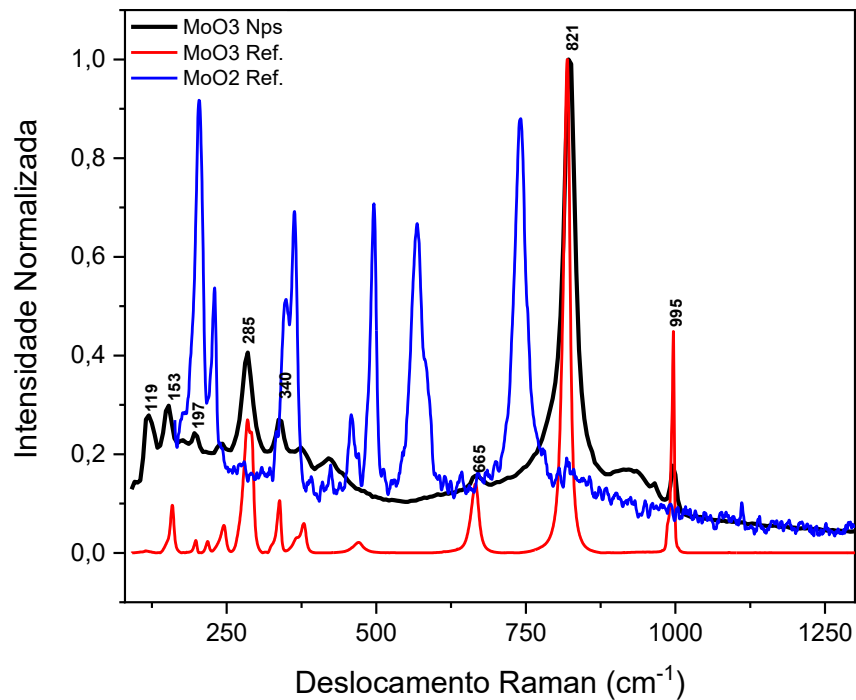
Especificamente, foram feitas medidas de espectroscopia Raman, espectroscopia de absorvância UV-VIS, perfilometria ótica, MEV e AFM. Os filmes otimizados foram utilizados em OSCs de geometria (vidro/ITO/MoO<sub>3</sub> NPs/PTB7:PC<sub>71</sub>BM/Ca/Al), o desempenho fotovoltaico e estabilidade ao ar foram comparados com células sem camada intermediária ou tendo PEDOT:PSS como HTL.

### 4.1 Caracterização óptica das suspensões de MoO<sub>3</sub> NPs e filmes depositados por *dropcasting*

As nanopartículas obtidas através do processo descrito no item 2.2.3.1 foram submetidas a uma série de caracterizações para mostrar a formação de MoO<sub>3</sub> a partir do alvo de molibdênio, pois ao se realizar a ablação a laser em água, as partículas arrancadas do alvo de molibdênio metálico reagem com o oxigênio do meio e podem oxidar e formar óxidos de molibdênio de diferentes espécies do tipo MoO<sub>x</sub> [142]. Estas análises (XPS, TEM e DLS) (Anexo 1) das suspensões, foram realizadas pelo grupo do laboratório de Fotonanobio da UTFPR sob a orientação do professor Arandi Ginane Bezerra Jr., estas análises demonstraram a formação de MoO<sub>3</sub> em solução [143], mas devido à natureza da aplicação pretendida para o MoO<sub>3</sub> é necessário a análise do material em filmes finos para determinação das suas características e morfologia após a deposição em grandes áreas.

Para demonstrar a espécie de óxido obtido em filme, a partir da suspensão sintetizada, foram depositados por *drop casting* as suspensões de NPs, obtendo assim filmes de aproximadamente 120 nm, que em seguida foram caracterizados através de Espectroscopia Raman, a partir da excitação com um laser de 532 nm, o espectro obtido é apresentado na Figura 27.

**Figura 27: Espectro Raman das Nanopartículas de MoO<sub>3</sub> (linha vermelha) e da referência para MoO<sub>3</sub> (pontilhadas preta) e MoO<sub>2</sub> (pontilhadas verde) ambas retiradas da base de dados RRUFF™ Project [144].**



**Fonte: Autoria Própria (2022)**

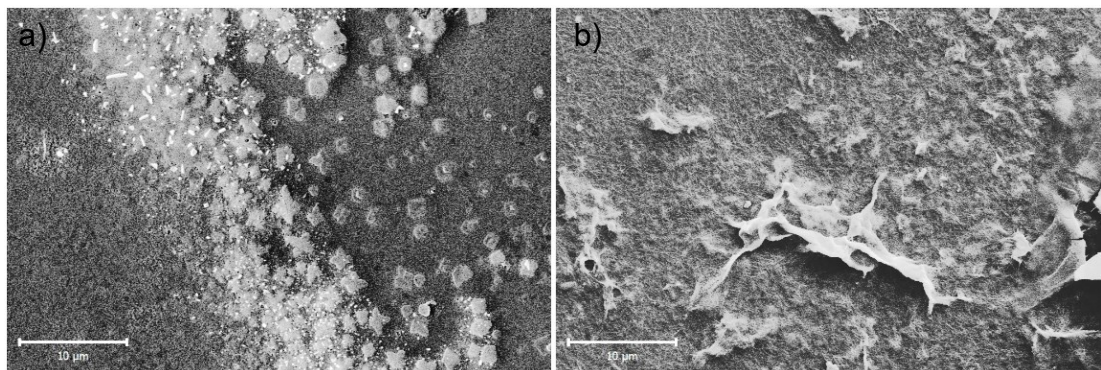
É possível observar que o espectro obtido das nanopartículas de MoO<sub>3</sub> coincide com picos característicos do espectro de referência para o MoO<sub>3</sub>, localizados em 995, 821 e 665 cm<sup>-1</sup>, corroborado também por outras referências [145,146], enquanto não há uma coincidência de picos ao compararmos ao espectro de referência para o MoO<sub>2</sub>, indicando a presença majoritária de MoO<sub>3</sub> no filme depositado. Este espectro característico do MoO<sub>3</sub> é devido aos picos em 995 e 821 cm<sup>-1</sup> que podem ser atribuídos às ligações Mo-O e as ligações intermediárias O-Mo-O, respectivamente, enquanto o ombro de menor intensidade em 665 cm<sup>-1</sup> pode surgir da vibração de estiramento simétrica da ponte O-Mo-O ao longo da direção (001) da estrutura de treliça do MoO<sub>3</sub>. Os modos de flexão da estrutura estão localizados na faixa de frequência média, enquanto os modos externos aparecem abaixo de 200 cm<sup>-1</sup> [145].

## 4.2 Caracterização Morfológica dos filmes finos de $\text{MoO}_3$ obtidos por Deposição Ultrassônica

Para a aplicação de nanopartículas de óxidos metálicos em células solares é necessário um filme uniforme e contínuo ao longo do substrato e com espessuras que podem variar de acordo com o material entre 1 nm a 20 nm [147,148]. Inicialmente foram escolhidos nanopartículas de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  para testes, devido a disponibilidade dos materiais e indicativos da literatura [37,104,148], da aplicabilidade dos mesmos em células solares.

Medidas de MEV de filmes de nanopartículas de  $\text{MoO}_3$  (Figura 28a) e  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Figura 28b) depositados por *dropcasting* com substrato aquecido a 100 °C, foram realizadas para análise da cobertura e distribuição do material ao longo do substrato. Estas imagens apresentam áreas descontínuas com tendência a formação de agregados em diversas áreas, o que é um forte indicativo de que os materiais depositados por esse método formariam filmes que inviabilizariam sua aplicação em células solares.

**Figura 28: Imagem de MEV de filmes depositados por dropcasting de nanopartículas de a)  $\text{MoO}_3$  e b)  $\text{V}_2\text{O}_5$ , ambos depositados com substratos aquecidos a 100 °C**

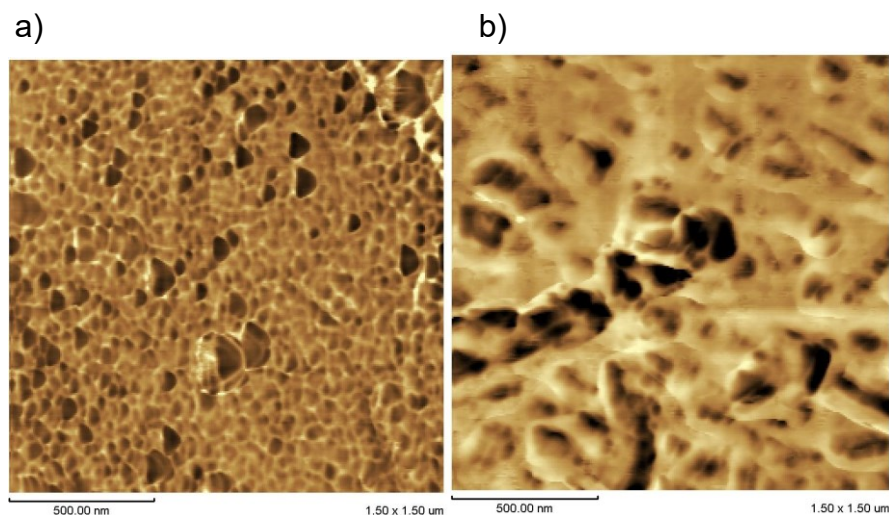


**Fonte: Autoria Própria (2022)**

Para testes com outros métodos de deposição convencionais como *spincoating*, não foi possível a deposição de filmes finos que pudessem ser analisados, devido a não formação de filme fino das nanopartículas, dessa maneira foi necessário buscar um método alternativo de deposição que possibilite a deposição de filmes finos uniformes e contínuos das suspensões aquosas de nanopartículas, para aplicação em células solares.

Assim foi desenvolvido um método de deposição de filmes finos por deposição ultrassônica (descrito no item 2.2.3.3), que possibilitasse obter filmes contínuos, homogêneos e com espessura controlada, onde foram realizadas deposições de filmes finos de MoO<sub>3</sub> NPs e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> NPs, utilizando um tempo de deposição de 5 min com substratos aquecidos a 80 °C, para observarmos se havia a formação de filmes finos das nanopartículas e em caso afirmativo, observar a morfologia resultante. Para a análise de morfologia destes filmes foram realizadas medidas de AFM, ambas as imagens de topografia podem ser vistas na Figura 29.

**Figura 29: Imagens de AFM de nanopartículas de a) MoO<sub>3</sub> e b) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, obtidos por deposição ultrassônica com tempo de deposição de 5 minutos e substratos aquecidos a 80 °C.**



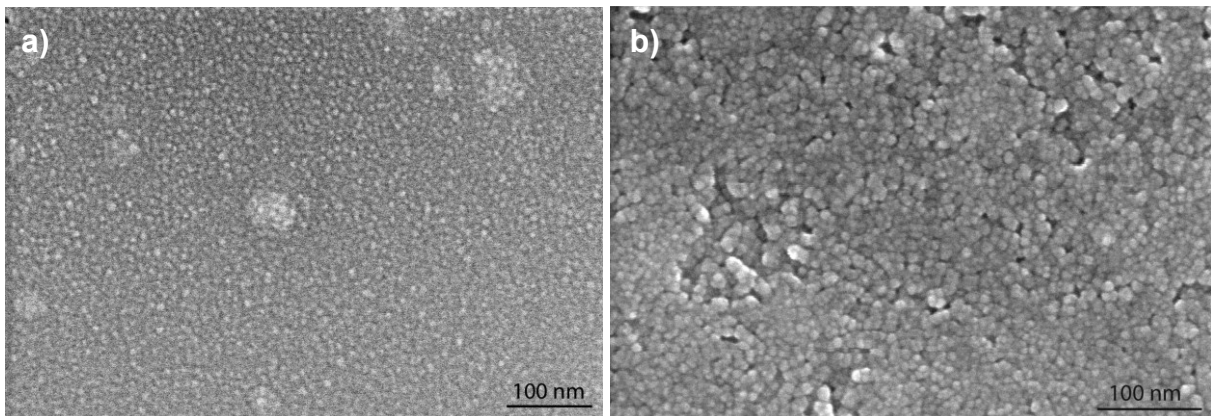
**Fonte: Autoria Própria (2022)**

É possível observar que em ambos os filmes houve deposição do material de maneira a cobrir a área analisada, o que demonstra que o método utilizado possibilita a formação de filmes finos utilizando a suspensão aquosa de nanopartículas, o filme obtido de MoO<sub>3</sub> NPs (Figura 29a) apresenta uma morfologia onde é possível discernir separadamente cada uma das nanopartículas do material, enquanto o filme de NPs de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Figura 29b) apresenta uma morfologia com formação de *clusters* do material, indicando uma maior tendência ao V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> agregar, o que se reflete diretamente na rugosidade média quadrática ( $R_{rms}$ ) dos filmes, onde o filme de MoO<sub>3</sub> NPs apresentou  $R_{rms} = 5$  nm e o filme de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> NPs um valor de  $R_{rms} = 9,5$  nm. Dessa maneira foi decidido que seria razoável concentrar os esforços na caracterização e otimização dos filmes de MoO<sub>3</sub> por apresentarem melhores condições iniciais para se obter um filme viável para aplicação em células solares.

Para isso a camada de MoO<sub>3</sub> NPs foi otimizada através de alterações em parâmetros como concentração da suspensão, tempo de deposição e temperatura do substrato durante a deposição ultrassônica. Verificou-se que a suspensão de MoO<sub>3</sub> NPs preparada é altamente concentrada e, por isso, a névoa não é formada na faixa de frequência do equipamento ultrassônico. Esse problema foi contornado ao diluir-se a suspensão inicial de NPs em água ultrapura na proporção de 1:8 (v/v). O esquemático utilizado para a deposição é o mesmo apresentado na Figura 6.

Para análise de morfologia dos filmes de MoO<sub>3</sub> NPs depositados sob substrato de vidro foram realizadas medidas de MEV. A Figura 30 apresenta a morfologia resultante para os filmes de obtidos por deposição ultrassônica com tempos de deposição de 40 s e 60 s em substrato aquecido a 120 °C, as imagens de MEV de todos os filmes são apresentadas no Anexo 2.

**Figura 30: Imagens de MEV dos filmes de MoO<sub>3</sub> NPs obtidos por deposição ultrassônica com tempos de deposição de a) 40 e b) 60 em substrato aquecido a 120 °C.**



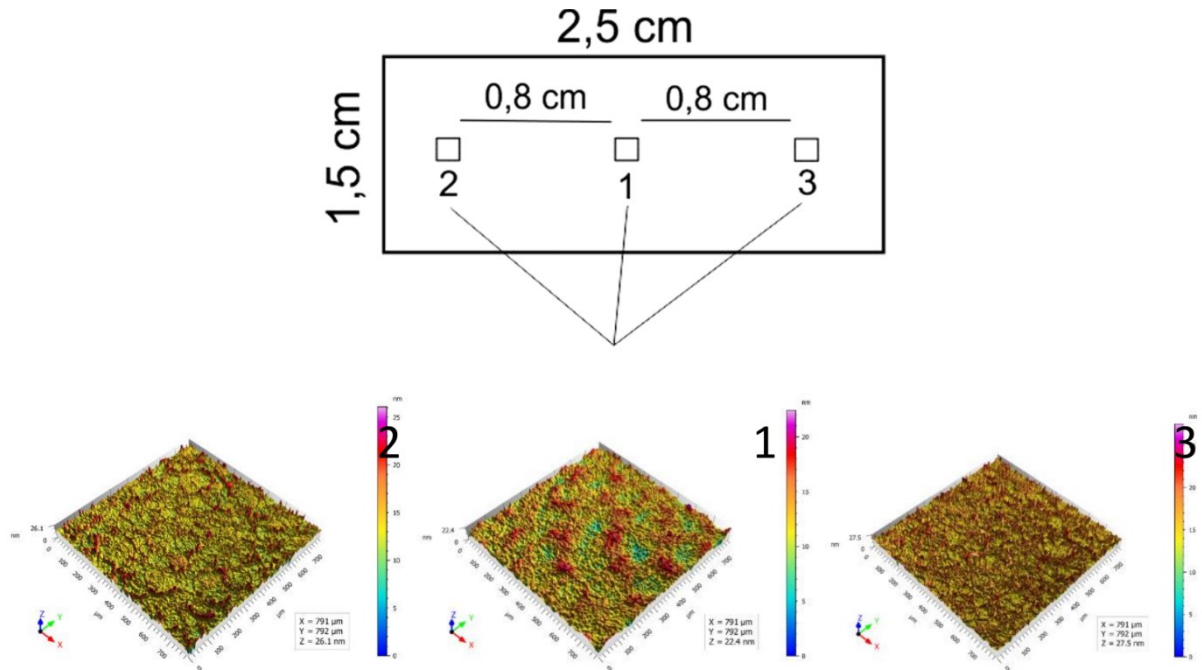
**Fonte: Autoria Própria (2022)**

Os resultados apontaram que tempo e temperatura influenciam a morfologia resultante, por exemplo: filmes produzidos na faixa de temperatura de 80 a 150 °C e com pouco tempo de deposição (40 a 60 s) apresentaram cobertura uniforme; enquanto os filmes produzidos na faixa de temperatura de 100-150 °C e tempos mais longos (> 60 s) não eram homogêneos, apresentando rachaduras ou agregados de NPs ao longo da superfície.

Portanto, os parâmetros de tempo e temperatura devem ser controlados para obter filmes de MoO<sub>3</sub> NPs de alta qualidade. Para uma análise padrão dos filmes produzidos, os filmes foram depositados em substratos com dimensões de 1,5 cm x

2,5 cm e os filmes resultantes foram analisados nas regiões central e lateral (Figura 31) por perfilometria óptica.

**Figura 31: Representação dos substratos, exemplificando as áreas selecionadas para análise dos filmes obtidos por deposição ultrassônica das nanopartículas de MoO<sub>3</sub>.**



**Fonte: Autoria Própria (2022)**

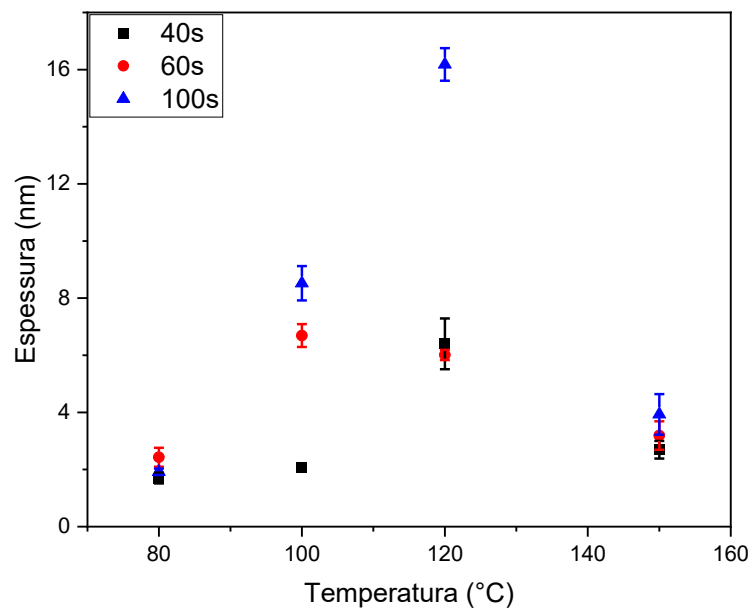
Para as análises da dependência da espessura pela temperatura do substrato, foram analisados quatro temperaturas (80, 100, 120, 150) °C para três tempos de deposição (40, 60, 100) s, a Figura 32, mostra que na temperatura de 80°C não ocorre uma variação grande na espessura obtida dos filmes, variando de  $(1,7 \pm 0,2)$  nm,  $(2,4 \pm 0,3)$  nm e  $(1,9 \pm 0,1)$  nm para os tempos de deposição de 40, 60 e 100 segundos respectivamente, onde isso pode ocorrer devido a menor temperatura e conseqüentemente a menor capacidade de evaporar as microgotas que contém o material na superfície do substrato, dessa maneira necessitando de maiores tempos de deposição para formação de filmes mais espessos.

Enquanto a 150 °C não é possível concluir que há uma variação apreciável na espessura dos filmes devido aos valores de espessura medidos possuírem erros associados que se sobrepõem, isso pode ocorrer devido à alta temperatura que acaba por evaporar muitas das microgotas antes mesmo de chegarem ao substrato, assim obtendo-se filmes com pouco material e com falhas ao longo do filme, como visto nas imagens de MEV (Figura 30).



Já a 100 °C os valores de espessura de  $(2,1 \pm 0,1)$  nm,  $(6,7 \pm 0,4)$  nm e  $(8,5 \pm 0,6)$  nm, para os tempos de 40, 60 e 100 segundos de deposição respectivamente, indicam uma maior dependência do tempo de deposição para o intervalo analisado, o mesmo ocorrendo para a temperatura de 120 °C com valores de espessura de  $(6,4 \pm 0,9)$  nm,  $(6,0 \pm 0,2)$  nm e  $(16,2 \pm 0,6)$  nm, para os tempos de 40, 60 e 100 segundos de deposição respectivamente, mostrando que nesta faixa de temperatura entre 100 -120 °C é possível obter filmes com maiores espessuras sem aumentar drasticamente o tempo de deposição, assim sendo possível analisar com melhor propriedade a dependência da espessura com o tempo de deposição para um intervalo maior.

**Figura 32: Espessura em função da temperatura do substrato, para os tempos de deposição de 40, 60 e 100 segundos.**

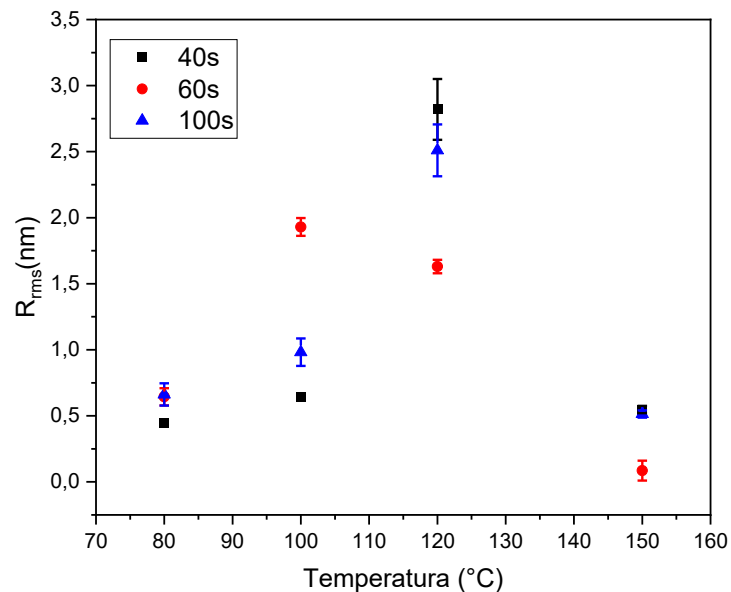


**Fonte: Autoria Própria (2022)**

A Figura 33 apresenta a rugosidade média quadrática ( $R_{rms}$ ) dos filmes em função da temperatura dos mesmos filmes analisados na Figura 32. É possível observar que o  $R_{rms}$  para os diferentes tempos de deposição a 80 e 150 °C variam pouco, com variação de  $\sim 0,25$  nm nos valores de  $R_{rms}$  no intervalo analisado, o que pode ser explicado pelo aumento tímido na espessura para ambos os valores de temperatura, que altera pouco a topografia dos filmes.

Nas temperaturas que apresentaram um maior aumento na espessura, 100 °C e 120 °C, houve uma variação mais perceptível nos valores de  $R_{rms}$ , sendo elas de  $(0,7 \pm 0,1)$  nm,  $(1,9 \pm 0,1)$  nm e  $(1,0 \pm 0,1)$  nm para 100 °C e 40, 60 e 100 s respectivamente e de  $(2,8 \pm 0,2)$  nm,  $(1,6 \pm 0,1)$  nm e  $(2,5 \pm 0,2)$  nm para 120 °C e 40, 60 e 100 segundos respectivamente.

**Figura 33:  $R_{rms}$  em função da temperatura do substrato, para os tempos de deposição de 40, 60 e 100 segundos.**



**Fonte: Autoria Própria (2022)**

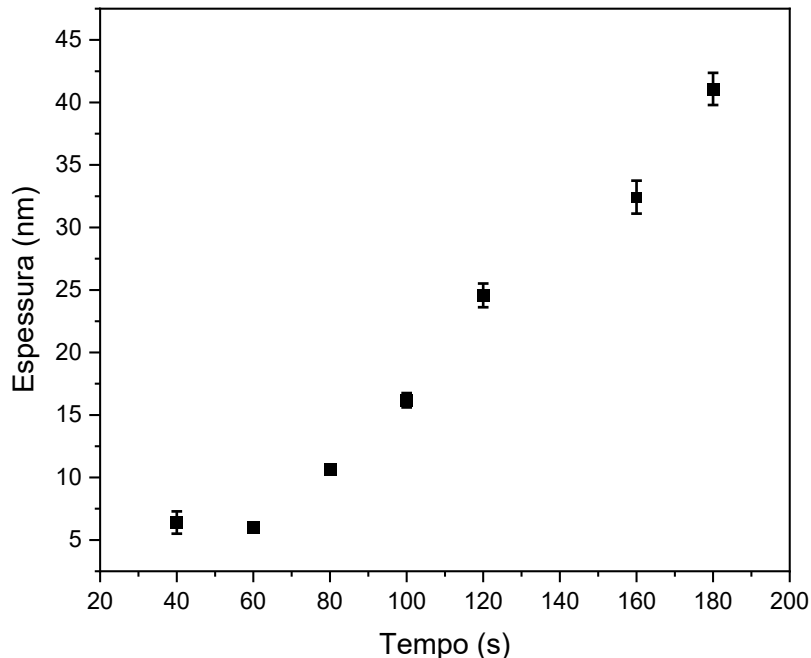
Assim temos um indicativo que no intervalo de temperatura analisado há um aumento da rugosidade dos filmes com a temperatura até um ponto de inflexão em que a temperatura do substrato se torna alta o suficiente para diminuir a taxa de deposição do  $\text{MoO}_3$ , conseqüentemente diminuindo as espessuras dos filmes e suas rugosidades.

Assim foi escolhido para uma análise num intervalo maior de tempo a temperatura de 120 °C, devido a maior variação nos valores de espessura no intervalo analisado inicialmente, que possibilitaram uma melhor análise da dependência da espessura em função do tempo de deposição.

A Figura 34, apresenta a espessura em função do tempo para o intervalo de 40 a 180 segundos de tempo de deposição, com todos os substratos aquecidos a 120

°C, é possível observar que após um período inicial entre 40 e 60 segundos com espessura aproximadamente constante ( $\sim 6$  nm), que pode ser explicado como sendo o tempo de preenchimento do substrato com uma camada inicial de nanopartículas, permitindo a partir de 60 segundos o empilhamento e conseqüentemente aumento da espessura dos filmes, com um aumento consistente de  $(6,0 \pm 0,2)$  nm para 60 segundos até  $(41,1 \pm 1,3)$  nm para 180 segundos, isso indica que é possível um controle fino na espessura dos filmes obtidos por deposição ultrassônica.

**Figura 34: Espessura em função do tempo de deposição, com o substrato aquecido a 120°C.**

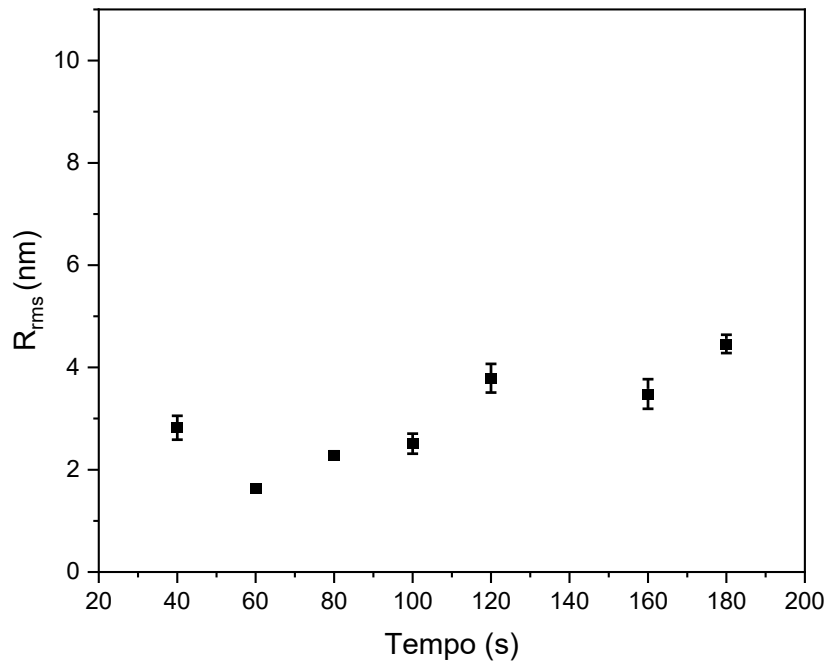


**Fonte: Autoria Própria (2022)**

Também é importante a análise da rugosidade destes filmes, pois mesmo que se tenha um controle da espessura é interessante que os filmes tenham baixa rugosidade permitindo a aplicação dos mesmos em um maior número de aplicações. A Figura 35 apresenta a rugosidade média quadrática dos filmes em função do tempo de deposição, com o substrato aquecido a 120 °C, onde percebe-se que, mesmo com o aumento da espessura dos filmes, o valor da rugosidade se mantém suficientemente baixo, variando de  $(1,6 \pm 0,1)$  nm para 60 segundos até  $(4,5 \pm 0,2)$  nm para 180 segundos, onde o valor de rugosidade de  $(2,8 \pm 0,2)$  nm para 40 segundos, pode ser atribuído novamente pelo preenchimento inicial do substrato com as MoO<sub>3</sub> NPs,

resultando numa morfologia mais irregular para 40 segundos em comparação aos filmes de 60 segundos.

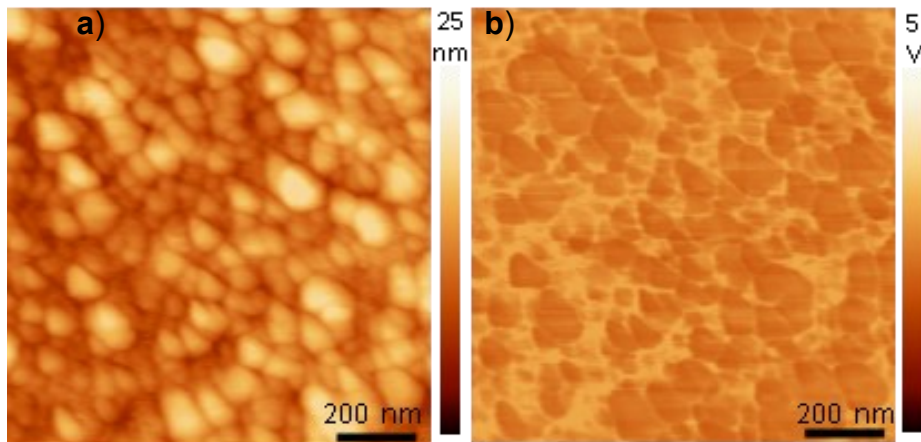
**Figura 35:  $R_{rms}$  em função do tempo de deposição, com o substrato aquecido a 120°C.**



**Fonte: Aatoria Própria (2022)**

Para melhor analisarmos a distribuição, tamanho e uniformidade das nanopartículas nos filmes obtidos por deposição ultrassônica, foram obtidas imagens de AFM, adquiridas dos filmes de  $\text{MoO}_3$  NPs, com tempo de deposição de 60s, com substrato aquecido à 120 °C, onde na Figura 36a percebe-se a presença de nanopartículas individuais e bem distribuídas ao longo de toda a área analisada, enquanto a imagem de fase (Figura 36b), confirma a distribuição uniforme das partículas esféricas de um único material no substrato.

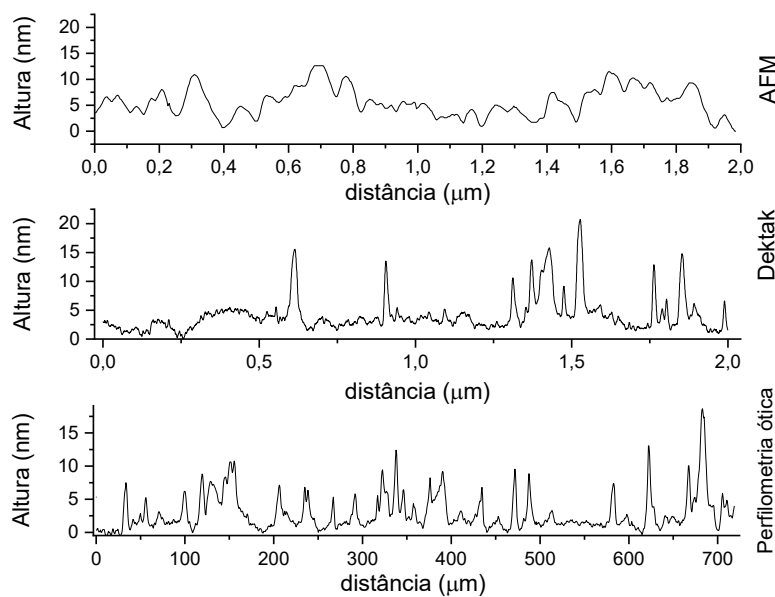
**Figura 36: Imagens de a) Topografia e b) Fase por AFM dos filmes de nanopartículas de  $\text{MoO}_3$  obtidos por deposição ultrassônica com tempo de deposição de 60s e substrato aquecido a  $120^\circ\text{C}$ .**



**Fonte: Autoria Própria (2022)**

Também foram comparados perfis de seção transversal adquiridos dos filmes de 60 segundos a  $120^\circ\text{C}$ , obtidos através dos métodos de perfilometria por contato (Dektak), perfilômetro ótico e AFM; esses perfis mostraram que este filme é formado por partículas com altura variando de 5 a 20 nm, sendo predominantemente abaixo de 10 nm de tamanho (Figura 37).

**Figura 37: Perfis de seção transversal do filme de  $\text{MoO}_3$  NPs com tempo de deposição de 60 s e substrato aquecidos a  $120^\circ\text{C}$ , as medidas foram realizadas com AFM, Dektak e perfilômetro ótico.**



**Fonte: Autoria Própria (2022)**

Este resultado, quando comparado com o resultado da distribuição de tamanho obtido por DLS (Anexo 1), com tamanho médio de aproximadamente 27 nm, aponta que o fluxo inicial suave é formado principalmente por pequenas partículas, essa seletividade resulta em filmes com nanopartículas de tamanho variável ao longo o volume, para tempos maiores de deposição [149].

Também a partir da Figura 37 é possível validar as análises realizadas com o perfilômetro óptico já que a partir de dois outros métodos independentes foi possível obter um  $R_{rms}$  próximo, dentro do erro de cada um dos equipamentos, sendo que o valor de  $R_{rms}$  associado para este filme através do método de AFM, perfilometria por contato (Dektak) e perfilometria óptica, foi de  $(2,6 \pm 0,3 \text{ nm})$ ,  $(4 \pm 2 \text{ nm})$  e  $(2,6 \pm 0,4 \text{ nm})$  respectivamente.

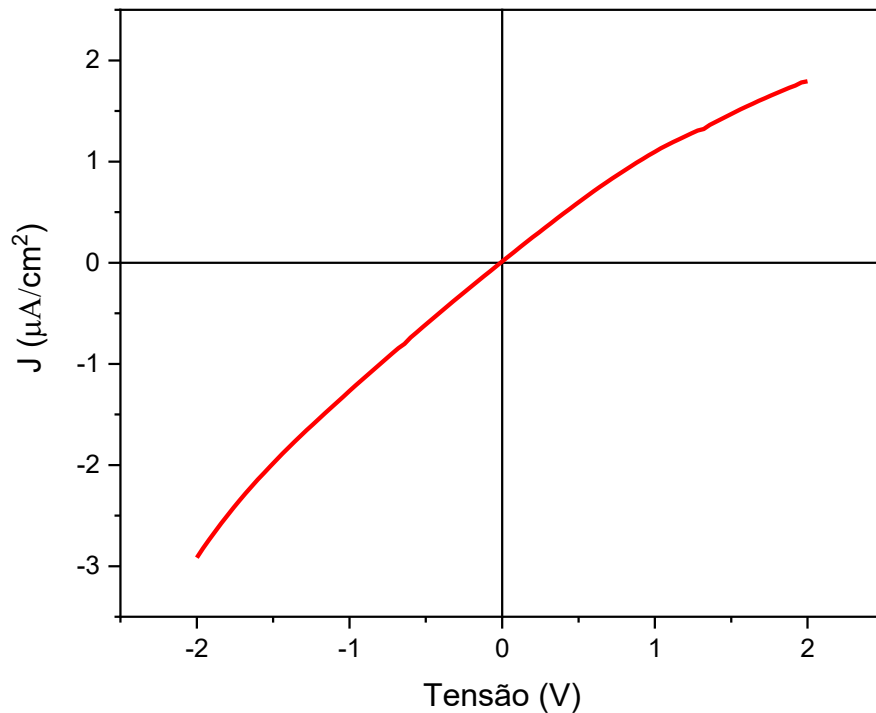
Considerando a aplicação como HIL em OSCs, os filmes produzidos sob substrato aquecido a  $80 - 120^\circ \text{C}$  entre  $40 - 60 \text{ s}$  apresentaram cobertura adequada, espessura ideal (2 - 6 nm) e baixa rugosidade (0,5 - 3 nm), sendo adequados para serem utilizados como HIL em OSCs. Como o  $\text{MoO}_3$  é um material multifuncional, além da função de HIL em OSCs, filmes mais espessos podem ser usados em outros dispositivos optoeletrônicos. Por exemplo, S. Balendhran et al. [150], utilizaram filmes de  $\text{MoO}_3$  nanoestruturados com espessura entre 80 e 220 nm em um FET para monitorar o efeito de cargas coulombianas usando albumina de soro bovino (BSA) como analito.

### 4.3 Caracterização elétrica e ótica do $\text{MoO}_3$ NPs

Além de medidas de morfologia, foram realizadas medidas para determinar outras propriedades das  $\text{MoO}_3$  NPs, que estarão diretamente relacionadas ao desempenho em aplicações em OSCs, sendo elas a resistividade elétrica e o gap ótico das  $\text{MoO}_3$  NPs.

Para determinar a resistência do  $\text{MoO}_3$  foi adquirida a curva JxV do dispositivo ITO/ $\text{MoO}_3$  NPs (120 nm)/ ITO (Figura 38).

Figura 38: Curva JxV adquirida do dispositivo ITO/MoO<sub>3</sub> NPs (120 nm)/ITO.

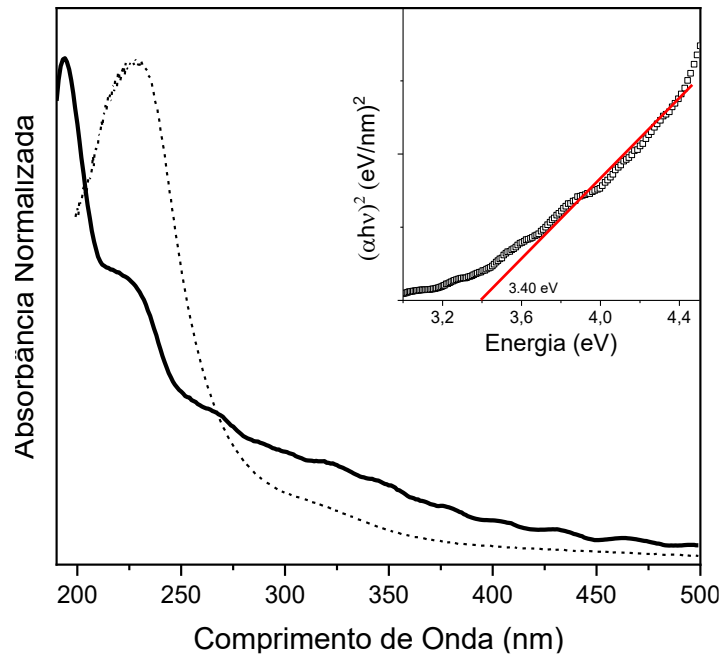


Fonte: Autoria Própria (2022)

O valor calculado da resistência foi de  $\sim 17 \text{ M}\Omega$ , obtido a partir de um ajuste linear na região ôhmica entre 0 e 1V, valor que é menor do que o relatado para filmes MoO<sub>3</sub> produzidos por *spray deposition* ( $R = 45 \text{ G}\Omega$ ) [151], na mesma ordem de valores relatados para filmes de MoO<sub>3</sub> (150 nm) [152] e filmes de MoO<sub>3</sub> produzidos pelo método sol-gel [153], o que nos dá outro indicativo da natureza apropriada do material para aplicação em OSCs.

Medidas de absorvância por espectrofotometria UV-VIS foram realizadas da suspensão aquosa de MoO<sub>3</sub> NPs e de filme depositado em uma lâmina de quartzo por *drop casting*, os espectros são apresentados Figura 39. Estas medidas foram realizadas com o intuito de determinar o gap óptico das MoO<sub>3</sub> NPs.

**Figura 39: Espectro UV-VIS da absorbância das nanopartículas de MoO<sub>3</sub> sintetizadas por LASIS em solução (linha pontilhada) e filme (linha sólida). Inset: Tauc Plot utilizado para determinar o gap óptico de energia do material.**



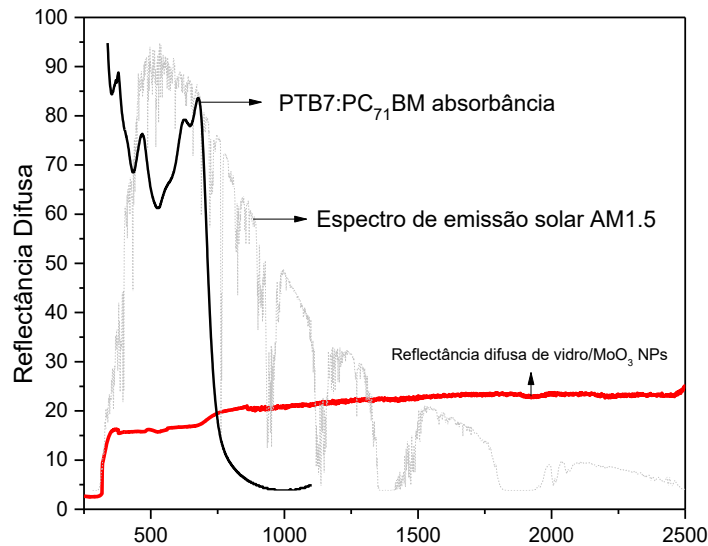
**Fonte: Autoria Própria (2022)**

Os espectros de absorbância dos filmes de MoO<sub>3</sub> NPs exibem bandas de absorção em 193 e 230 nm; um ombro é também observado em 325 nm, o que corresponde a uma ressonância plasmônica de superfície de Mo [154].

Considerando o espectro de luz AM1.5G, a partir do espectro de absorbância é possível observar que há menores contribuições dos fótons no comprimento de onda em torno de 3,4 eV (~ 360 nm) do gap óptico medido do MoO<sub>3</sub>; portanto, o filme de MoO<sub>3</sub> não contribui para a geração de fotocorrente. No entanto, sua alta transmitância na faixa visível (83-89%) (Figura 40) permite desempenho adequado como HIL auxiliando na passagem da maior parte de luz para a camada ativa de PTB7:PC<sub>71</sub>BM e assim a criação de excitons na camada ativa da célula solar.



**Figura 40: Absorbância normalizada de PTB7: PC<sub>71</sub>BM (linha sólida preta), emissão solar (AM1.5) normalizada (linha pontilhada cinza) e espectro de reflectância difusa do filme de MoO<sub>3</sub> NPs sobre vidro (linha sólida vermelha).**



Fonte: Autoria Própria (2022)

O gap óptico do filme foi obtido a partir do Taucplot [37], apresentado no *inset* da Figura 39. O valor calculado da banda de energia proibida é de 3,4 eV, esse valor está de acordo com os relatados para nanoestruturas MoO<sub>3</sub> [155], que são deslocadas para o azul quando comparadas com as do MoO<sub>3</sub> em volume (~2,9 eV) [156]. Essa mudança foi atribuída à natureza nanoestruturada dos filmes, onde as cargas estão localizadas nos nanocristais individuais, o que resulta em aumento da energia da banda proibida [157]. A determinação desta propriedade se mostra essencial já que ela irá determinar em conjunto com a função trabalho do material a sua função na célula solar, pois o filme de MoO<sub>3</sub> pode atuar como extrator de elétrons ou material injetor de buracos, onde nas células solares orgânicas essa função é determinada pela posição relativa de energia na interface com a camada ativa [158].

Para entender o papel do MoO<sub>3</sub> como camada de injeção de buraco, de acordo com M. Kröger *et al.* [159] e J. Meyer *et al.* [160,161], o nível de Fermi se encontra próximo ao mínimo da faixa de condução devido a defeitos de vacância de oxigênio, indicando um material do tipo n. Portanto, devido à barreira de baixa energia entre o MoO<sub>3</sub>/PTB7 (<0,5 eV), a injeção de buracos do ITO para a camada de semicondutores orgânicos, resulta da extração de elétrons do HOMO do P7B7 através da banda de condução do MoO<sub>3</sub> e depois para o ITO, em vez do buraco transitar do ITO através da faixa de valência do MoO<sub>3</sub>. O MoO<sub>3</sub> reduz a barreira energética para a extração de

carga negativa entre o nível do ITO e o HOMO da camada ativa e, assim, aprimorar a injeção do buraco.

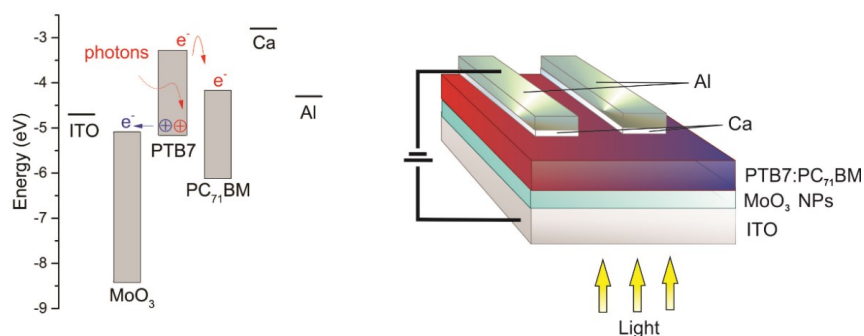
Neste trabalho, o eletrodo de  $\text{MoO}_3$  NPs atua como injetor de buracos na camada ativa do dispositivo porque a função trabalho de 5,1 eV (obtida pela técnica de *Kelvin probe*) promove a injeção do buraco na camada ativa (Figura 41). Assim uma maior distância entre as bandas nos eletrodos de  $\text{MoO}_3$  é benéfica à sua ação como camada intermediária na OSCs, pois reduzirá a energia de barreira para injeção/extração de buracos entre a camada ativa e eletrodo de ITO [158].

Assim a partir dos resultados de caracterização dos filmes obtidos por deposição ultrassônica, é possível afirmar que os filmes obtidos, com espessura e rugosidade controlada, podem ser aplicados em OSCs. Os resultados da aplicação dos filmes de  $\text{MoO}_3$  NPs em OSCs são reportados e discutidos na seção a seguir.

#### 4.4 Aplicação de $\text{MoO}_3$ NPs em OSCs como camada intermediária

Para aplicação em OSCs como HIL, foram escolhidos os filmes de 40 - 60 segundos à 80 - 120 °C, com espessura compatível a aplicação, pois 1 nm de espessura é o suficiente para que o filmes exibam propriedades adequadas para dispositivos eficientes, onde o aumento da espessura para valores de até 15 - 20 nm, não altera o desempenho do dispositivo significativamente [147,148]. A Figura 41 apresenta o diagrama de níveis de energia dos materiais e a geometria das camadas da OSC produzida com as  $\text{MoO}_3$  NPs como HIL.

**Figura 41: Diagrama de níveis de energia e a estrutura do dispositivo (Vidro/ITO/ $\text{MoO}_3$  NPs/PTB7:PC<sub>71</sub>BM/Ca/Al). No diagrama de níveis de energia a cor azul indica o elétron extraído do homo do PTB7 para a banda de condução do  $\text{MoO}_3$ , enquanto a cor vermelha mostra o éxciton (par elétron-buraco) fotogerado.**

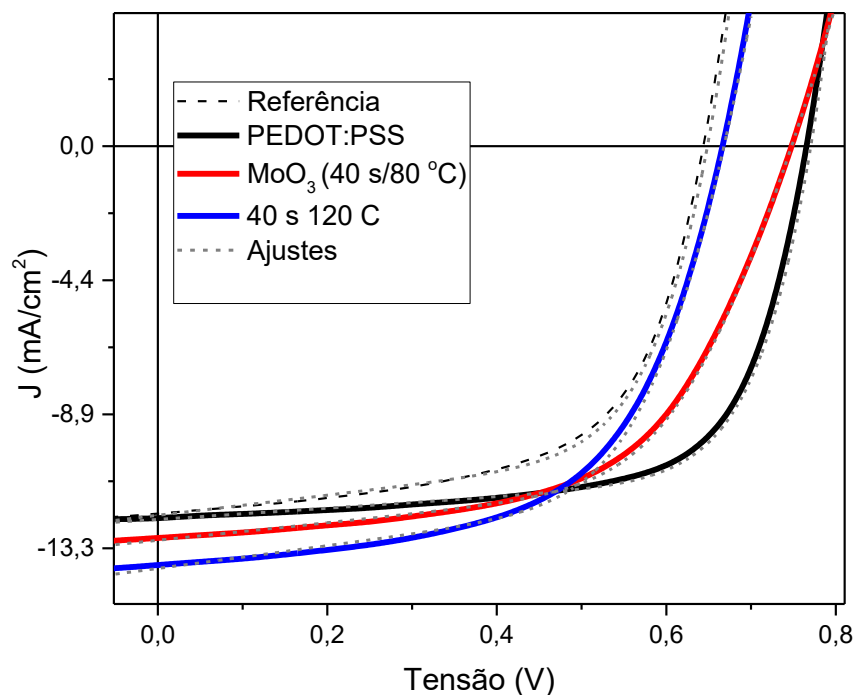


Fonte: Autoria Própria (2022)

Para a análise da célula sob iluminação, o feixe de luz incide sob os eletrodos transparentes ITO/MoO<sub>3</sub> NPs, assim ao chegar à camada ativa, os éxcitons são criados na camada PTB7:PC<sub>71</sub>BM, migram ao longo de aproximadamente 10 nm e depois dissociam-se. Após alcançar a interface doador:aceitador, a carga negativa é transferida principalmente para o eletrodo Ca - Al através do nível LUMO do aceitador de elétrons PC<sub>71</sub>BM [28]. As OSCs foram iluminadas pelo lado do ITO e, antes da luz atingir a camada ativa há perda devido à reflexão difusa (aproximadamente 15%) na faixa visível (Figura 40). No entanto, essa perda foi considerada durante a calibração do simulador solar na intensidade de 100 mW/cm<sup>2</sup> realizada utilizando uma placa de quartzo.

A Figura 42 apresenta as curvas JxV características das células sob iluminação, mostrando que o dispositivo com MoO<sub>3</sub> NPs como HIL, exibe uma resposta fotovoltaica promissora quando comparado com o dispositivo de controle (sem HTL) ou com o de referência com PEDOT:PSS como HTL.

**Figura 42:** Curva da densidade de corrente em função da tensão das células com Nanopartículas de MoO<sub>3</sub> (Vidro/ITO/MoO<sub>3</sub>NPs/PTB7:PC<sub>71</sub>BM/Ca/Al) com PEDOT:PSS como HTL (Vidro/ITO/PEDOT:PSS/PTB7:PC<sub>71</sub>BM/Ca/Al) e sem HTL (Vidro/ITO/PTB7:PC<sub>71</sub>BM/Ca/Al). As linhas pontilhadas mostram os Ajustes teóricos do circuito equivalente das células, utilizando da Equação 3.



Fonte: Autoria Própria (2022)

A Tabela 3 sumariza os parâmetros fotovoltaicos obtidos a partir desses dispositivos variando os parâmetros de tempo de deposição para produzir a camada de MoO<sub>3</sub> NPs.

**Tabela 3: Parâmetros fotovoltaicos das células solares.**

<i>Anode Buffer Layer</i>	Espessura PTB7:PC <sub>71</sub> BM (nm)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	η (%)	R <sub>s</sub> (Ωcm <sup>2</sup> )	R <sub>sh</sub> (Ωcm <sup>2</sup> )	Ref.
Referência	110	0,65	12,2	61	4,8	1,7	294	*
MoO <sub>3</sub> NPs (40 s/80 °C)	110	0,75	13,0	58	<b>5,7</b>	6,0	402	
MoO <sub>3</sub> NPs (40 s/120 °C)	110	0,70	13,9	59	<b>5,5</b>	2,7	300	
MoO <sub>3</sub> NPs (40 s/150 °C)	110	0,72	12,1	60	5,2	3,7	380	
MoO <sub>3</sub> NPs (60 s/120 °C)	110	0,66	11,8	59	4,6	2,6	324	
MoO <sub>3</sub> NPs (60 s/120 °C)	80	0,64	9,4	58	3,5	2,5	294	
PEDOT:PSS	80	0,76	10,5	63	5,0	1,3	373	
PEDOT:PSS	110	0,77	12,3	68	<b>6,4</b>	1,1	546	
CoSP-MoO <sub>3</sub> <sup>a</sup>		0,52	15,4	34	2,7			[37]
e-MoO <sub>3</sub> <sup>b</sup>		0,52	13,4	42	2,96			[37]
PEDOT:PSS		0,61	15,0	48	4,4			[37]

\* Este Trabalho

<sup>a</sup> filmes de MoO<sub>3</sub> NPs preparadas por *spray pyrolysis* usando um precursor orgânico

<sup>b</sup> filme de MoO<sub>3</sub> evaporado termicamente

**Fonte: Autoria Própria (2022)**

A maior eficiência obtida para os dispositivos com MoO<sub>3</sub> foi de 5,7%, um pouco menor do que o exibido pelo dispositivo produzido com PEDOT:PSS como HTL, que atingiu 6,4%, mas é maior do que o dispositivo de controle, que apresentou η de 4,8% (Tabela 4). Ao compararmos à célula obtida por Dwivedi *et al.* [37], fabricadas com nanopartículas de MoO<sub>3</sub> sintetizadas por *spray pyrolysis* que obtiveram um η de 2,7 % nossa célula se mostra superior já que, nossa melhor célula preparada por deposição ultrassônica dos filmes de MoO<sub>3</sub> NPs, obtiveram 89% do η obtido por nossa célula de comparação com PEDOT:PSS, enquanto a célula citada da referência (6) obteve 61% do η da célula de comparação construída com PEDOT:PSS.

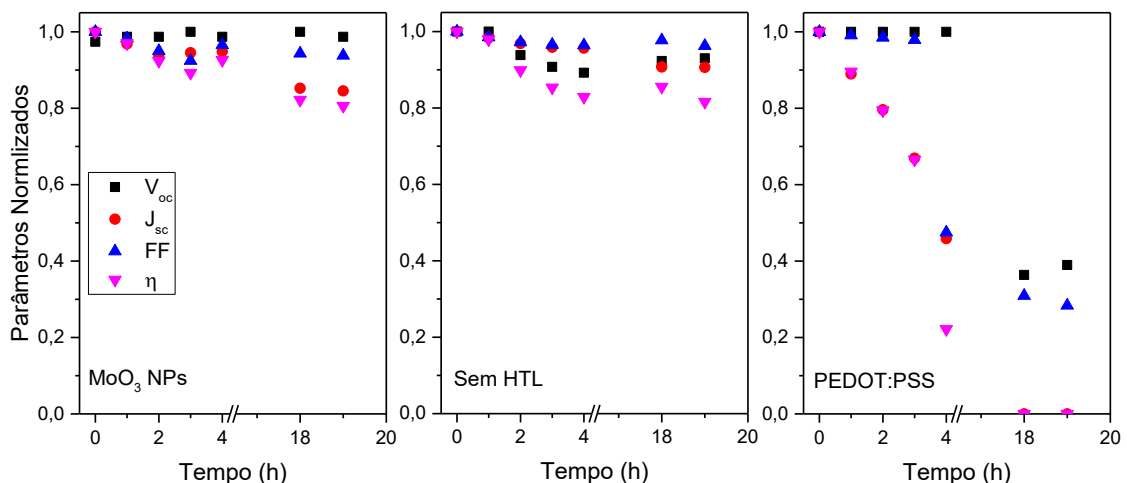
Também é importante notar que a substituição do PEDOT:PSS como HTL padrão por outro material pode, em princípio, alterar as características elétricas da célula fotovoltaica, o que certamente modifica os valores das resistências em série e shunt do dispositivo. Para melhor analisar esse efeito da troca dos materiais na

posição da camada de HTL e HIL, foram realizados ajustes das curvas JxV sob iluminação para todos os dispositivos aqui investigados, utilizando a Equação 3, os ajustes são apresentados na Figura 42 (linhas pontilhadas) e os valores obtidos para  $R_s$  e  $R_{sh}$  são apresentados na Tabela 3.

Os resultados apontaram que a troca do PEDOT:PSS por  $MoO_3$  causa aumento no valor da resistência em série e redução da resistência shunt. Em princípio, ambas as variações foram negativas para uma melhoria de desempenho dos dispositivos, mesmo assim o desempenho da célula solar com as  $MoO_3$  NPs foi próximo do obtido com o PEDOT: PSS. Ou seja, ao comparar o dispositivo fotovoltaico com  $MoO_3$  NPs de melhor desempenho (5,7%) com o de melhor desempenho usando PEDOT:PSS (6,4%), há um aumento de ~6 vezes na resistência em série, e uma redução de 58% na resistência shunt devido possivelmente a um aumento da corrente de fuga no dispositivo. Isso indica que os próximos passos devem se concentrar na diminuição da resistência em série e no aumento da resistência shunt, para assim, avançar para o objetivo de obter células mais eficientes do que as tradicionais com PEDOT:PSS.

Além disso, o PEDOT: PSS é usado há mais de uma década como HTL e OSCs produzidos com filmes  $MoO_3$  mostram vida útil mais longa quando comparados com dispositivos produzidos com PEDOT:PSS [162,163] e sem HTL, como pode ser visto na Figura 43.

**Figura 43: Parâmetros fotovoltaicos normalizados das células solares orgânicas tendo as nanopartículas de  $MoO_3$  como HIL, PEDOT:PSS como HTL e sem HTL em função do tempo de exposição ao ar.**



Fonte: Autoria Própria (2022)

A degradação do OSC, devido ao PEDOT:PSS, foi atribuído ao seu caráter higroscópico e ácido, que contribuem para a estabilidade reduzida no ar [163] e na célula sem HTL, sem uma camada intermediária entre o eletrodo de ITO e a camada ativa, há aumento da difusão do índio do eletrodo ITO na camada ativa [164], o que irá acarretar num aumento da degradação da célula.

Dispositivos produzidos com MoO<sub>3</sub> NPs mais espessas, por exemplo, durante 60 s com o substrato a 120 °C, apresentaram uma redução no J<sub>sc</sub>, o que pode ser explicado pelo aparecimento de impedância gerada nas interfaces ITO/MoO<sub>3</sub> ou MoO<sub>3</sub>/PTB7:PC<sub>71</sub>BM, além disso, como o valor do V<sub>oc</sub> é definido principalmente pelas funções trabalho dos eletrodos e pela diferença entre o LUMO do PC<sub>71</sub>BM e o HOMO do PTB7, a redução do V<sub>oc</sub> nesses dispositivos podem estar relacionados à difusão de nanopartículas de MoO<sub>3</sub> no interior da camada ativa, ou devido à influência de uma rugosidade mais alta dos filmes de MoO<sub>3</sub> NPs ( $R_{rms} = 4 \pm 2$  nm) do que os filmes de PEDOT: PSS ( $R_{rms} = 1 \pm 0,3$  nm), essas características podem influenciar as energias dos portadores de carga positiva e negativa.

Uma redução semelhante no V<sub>oc</sub> foi relatada para OSC com filmes de MoO<sub>3</sub> processados em solução ( $R_{rms} = 3$  nm) como HIL e *poly-hexylthiophene:indene-C60 bisadduct* (P3HT:ICBA) como camada ativa [162]. Além disso, OSCs com NPs de MoO<sub>3</sub> como HIL apresentaram parâmetros de *Fill Factor* na faixa de 58 a 60%, que apontam baixa resistência em série no dispositivo [165].

Além disso, o  $\eta$  resultante de 5,7% é promissor quando comparado com os  $\eta$  relatados para OSCs com MoO<sub>3</sub> como HIL processado por métodos de spray/ultrassom usando precursores orgânicos [155,166] e com a mesma camada ativa PTB7:PC<sub>71</sub>BM [37]. Também é importante enfatizar que as MoO<sub>3</sub> NPs preparados por LASIS têm distribuição de tamanho pequeno (cerca de 27 nm); as suspensões de água resultantes são estáveis ao longo do tempo, sendo facilmente processadas como filme fino usando a deposição ultrassônica a temperatura ambiente quando comparadas com outros métodos como o de evaporação térmica [37]. Essas características evitam a agregação de NPs relatada anteriormente em filmes MoO<sub>3</sub> processados por *spin coating* [44] e mostram grande potencial de aplicação das mesmas tanto em células solares como possivelmente também em outras áreas.

## 5 Conclusões

Considerando os desafios e avanços necessários para aplicações práticas de fotovoltaicos orgânicos, esta tese abordou materiais e processos que possam ser aplicados visando o aumento do desempenho e estabilidade. Portanto, foram apresentados e discutidos os resultados da caracterização e aplicação da molécula aceitadora PDIC5 e das nanopartículas de MoO<sub>3</sub> NPs como camada HIL.

Ambos os materiais mostraram performance promissora. Por exemplo, as células com camada ativa de polímero:PDIC5 modificada com o aditivo CN apresenta aumento da eficiência de conversão de energia, quando comparada com o dispositivo referência preparado sem o aditivo. Este aumento está correlacionado com mudanças na morfologia e propriedades óticas. Em outra frente, os filmes finos de MoO<sub>3</sub> NPS processados por deposição ultrassônica e aplicados como HIL resultam em dispositivos mais estáveis em ar. Portanto, as duas abordagens (uso de aceitador derivado de perileno e nanopartículas de óxidos metálicos como HIL) podem ser combinadas para resultar em dispositivos com maior vida útil em ar, possibilitando aplicações comerciais, resultados iniciais são promissores nesse sentido (Anexo 3), que podem ser utilizados como base para futuras e necessárias otimizações que busquem aumentar a eficiência e estabilidade.

Especificamente sobre o PDIC5, os resultados obtidos mostraram que os filmes PTB7-Th:PDIC5 são mais promissores para a aplicação em OSCs, quando comparados com dispositivos preparados com os outros dois aceitadores (PTB7 e PBDTTT-CT). Considerando os níveis de energia, verifica-se que o filme PTB7-Th:PDIC5 é mais promissor, o valor do  $V_{oc}$  teórico é de 1,24 V, superior aos valores teóricos esperados dos filmes PTB7:PDIC5 e PBDTTT-CT:PDIC5, que resultam em  $V_{oc}$  teórico de 1,15 V e 1,11 V, respectivamente. O filme de PTB7-Th:PDIC5 apresenta absorvância em um amplo range de comprimentos de onda (400 nm - 825 nm), tendo contribuições similares do PDIC5 e PTB7-Th, em termos de intensidade de absorvância. Em termos de morfologia, análises de perfilometria ótica mostraram que os filmes de PTB7-Th:PDIC5 (0,5% CN) apresentam morfologia mais homogênea com  $R_{rms}$  de  $0,8 \pm 0,3$  nm, com menor separação de fase entre o material doador e aceitador. Em termos de resposta fotovoltaica, os dispositivos testados PTB7-Th:PDIC5 (0,5% CN), PTB7:PDIC5 (1 % CN) e PBDTTT-CT:PDIC5 (1% CN)

apresentaram eficiência de conversão de energia de 2 %, 0,63 % e 1 %, respectivamente.

As análises dos espectros de absorvância apontaram que o CN não impacta significativamente os espectros do PTB7-Th, mas atua principalmente na fase do PDIC5. Os espectros de absorvância dos filmes de PDIC5 indicam que o CN altera a conformação molecular e cristalinidade do PDIC5 [36], que sem aditivo apresenta conformação predominante de agregados do tipo J (tail-to-tail), resultado atribuído aos grupos funcionais que favorecem o empilhamento nesta conformação. Nos filmes PTB7-Th:PDIC5 (0,5 % CN) ocorre a formação predominante de agregados do tipo H na fase do PDIC5 devido ao surgimento de um pico em  $\sim 600\text{nm}$  e a diminuição na razão da intensidade das bandas  $A_{00}/A_{01}$  (de 0,87 para 0,8) [122]. No entanto, um ligeiro *redshift* do pico  $A_{00}$  no filme PTB7-Th:PDIC5 (0,5 % CN) indica que agregados do tipo J também estão presentes.

A formação de agregados impacta na distribuição do aceitador ao longo do volume da camada ativa, o aditivo CN resulta em redução do tamanho das estruturas isoladas de PDIC5. Esse efeito foi confirmado por imagens de AFM, que mostram que o filme sem aditivo apresenta estruturas de tamanho médio igual a  $300 \pm 20\text{ nm}$ , enquanto o filme de PDIC5 (0,5 % CN) apresenta morfologia mais homogênea, com nanoestruturas organizadas com tamanhos da ordem  $\sim 20\text{ nm}$ . Esta mudança reflete no valor de  $R_{\text{rms}}$ , ocorrendo uma redução de  $9,8 \pm 0,2\text{ nm}$  para  $1,5 \pm 0,1\text{ nm}$ .

O mesmo efeito é observado no filme da camada ativa (PTB7-Th:PDIC5, as imagens de topografia e fase por AFM mostraram que o filme PTB7-Th:PDIC5 (0,0 % CN) apresenta a tendência de formação de nanoestruturas 1D, que ocorre quando o material aceitador PDIC5 é misturado com o doador PTB7-Th, estas estruturas têm comprimento de  $500 \pm 50\text{ nm}$  e diâmetro de  $100 \pm 30\text{ nm}$ , a imagem de fase correspondente também aponta separação de fase na superfície do filme, uma indicação da distribuição heterogênea do aceitador. Comparativamente, a morfologia do filme de PTB7-Th:PDIC5 (0,5% CN) apresenta mudanças significativa, as estruturas 1D não são observadas, resultando na redução do  $R_{\text{rms}}$  de  $13\text{ nm}$  para  $7\text{ nm}$ , com morfologia mais homogênea e redução da segregação de fases, indicando melhor distribuição do PDIC5 ao longo do filme.



Estas mudanças nas propriedades óticas e morfologia da camada ativa com o uso do aditivo CN, impactam diretamente no desempenho de OSCs. Os resultados obtidos mostraram que para células com PTB7-Th:PDIC5, o uso do aditivo CN causou um aumento de aproximadamente 6 vezes na eficiência de conversão de energia das células, devido principalmente a um aumento 2,36 para 8,80 mA/cm<sup>2</sup> no J<sub>sc</sub>, o que está associado a uma diminuição da R<sub>rms</sub> dos filmes de PTB7-Th:PDIC5 e melhor distribuição do aceitador, resultado que está de acordo com trabalhos similares reportados na literatura com outros aditivos [126,131].

Os resultados de elipsometria também apresentaram mudanças nas propriedades óticas com o uso do CN. Portanto, a luz terá comportamento diferente em filmes produzidos com e sem aditivo, desta forma a simulação teórica por TMM possibilita uma análise qualitativa sobre a distribuição do campo elétrico em termos de comprimento de onda e espessura, considerando todas as camadas e interfaces presentes no dispositivo. Ainda possibilita monitorar o perfil de geração de excitons em função da espessura da camada ativa e estimar os máximos valores esperados de J<sub>sc</sub>. Os resultados mostraram que, em média, o CN eleva em 16 % o valor teórico de J<sub>sc</sub>, quando comparado com camada ativa sem aditivo. Este resultado, conforme discutido acima resulta das mudanças nas propriedades óticas e morfológicas. Esta abordagem por TMM pode ser usada como uma ferramenta que indica as espessuras ideais e verificar quais filmes tem melhor potencial para OSCs, evitando uso desnecessário ou desperdício de materiais.

Sobre o procedimento de deposição ultrassônica de suspensão aquosas de nanopartículas, foram obtidos filmes finos de MoO<sub>3</sub> NPs com espessura controlada (~ 6 a ~ 41 nm) e baixa rugosidade (1,6 a 4,5 nm), ambas propriedades verificadas por perfilometria ótica ou AFM. Através de imagens de AFM foi possível verificar que estes filmes têm morfologia uniforme, com distribuição adequada das nanopartículas ao longo do substrato, sem formação de agregados, com R<sub>rms</sub> de 2,6 nm (filmes preparados com substrato aquecido a 120 °C e tempo de deposição de 60 s).

As propriedades óticas e elétricas dos filmes de MoO<sub>3</sub> NPs produzidos por deposição ultrassônica permitiram a aplicação como HIL. As OSCs produzidas apresentaram eficiência de conversão de energia de 5,7 % para filmes de MoO<sub>3</sub> depositados com substrato aquecido à 80 °C e tempo de deposição de 40 s. Sobre a estabilidade, as células com MoO<sub>3</sub> NPs apresentam maior estabilidade de operação

em ar, quando comparadas às células que utilizaram PEDOT:PSS como HTL. Os dispositivos com MoO<sub>3</sub> apresentaram uma redução de 20% da eficiência em relação ao valor inicial após 19 h de exposição ao ar, enquanto as células com PEDOT:PSS apresentaram uma redução de 80 % da eficiência inicial, após 4 h de exposição. Estes resultados mostram que as MoO<sub>3</sub> NPs obtidas por deposição ultrassônica para aplicação como HIL em OSCs, demonstram potencial para substituir o PEDOT:PSS como camada intermediária, com desempenho equivalente e aumentando significativamente a estabilidade ao ar.

## 6 Trabalhos Futuros

Como trabalhos futuros propõe-se:

- Otimização da concentração das soluções e proporção aceitador:doador;
- Estudo sobre os mecanismos de geração, difusão e recombinação dos éxcitons, nas células que utilizam o PDIC5 como aceitador de elétrons;
- Estudo da dependência do  $V_{oc}$  em função da intensidade da luz;
- Caracterização de dispositivos *electron only* e *hole only*;
- Preparação de dispositivos contendo o PDIC5 como aceitador e filmes finos de  $MoO_3$  Nps obtidos por deposição ultrassônica;

## LISTA DE PUBLICAÇÕES

Publicações relacionadas à Tese:

**ANDERSON E. X. GAVIM**, EDUARDO HENRIQUE DOS SANTOS ROSA, EMILSON R. VIANA, DOUGLAS JOSÉ COUTINHO, PAULA CRISTINA RODRIGUES, JUAN C. GONZÁLEZ, ROBERTO MENDONÇA FARIA, WILSON JOSÉ DA SILVA, ANDREIA GERNISKI MACEDO. Modelling the electric field in non-fullerene organic solar cells: the effect of 1-chloronaphthalene additive. SOLAR ENERGY, 2022.

**GAVIM, ANDERSON E.X.**; DA CUNHA, MARIANA RICHELLE PEREIRA ; SPADA, EDNA REGINA ; MACHADO, THIAGO NEVES ; HADANO, FABIO SEITI ; GINANE BEZERRA, ARANDI ; HERWIG SCHREINER, WIDO ; RODRIGUES, PAULA CRISTINA ; RASHID BIN MOHD YUSOFF, ABD ; MACEDO, ANDREIA GERNISKI ; FARIA, ROBERTO MENDONÇA ; DA SILVA, WILSON JOSÉ . Water-suspended MoO<sub>3</sub> nanoparticles prepared by LASIS and fast processing as thin film by ultrasonic spray deposition. SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, v. 200, p. 109986, 2019.

MACEDO, ANDREIA GERNISKI ; CHRISTOPHOLI, LETICIA PATRICIO ; **GAVIM, ANDERSON E. X.** ; DE DEUS, JEFERSON FERREIRA ; TERIDI, MOHD ASRI MAT ; YUSOFF, ABD. RASHID BIN MOHD ; DA SILVA, WILSON JOSÉ . Perylene derivatives for solar cells and energy harvesting: a review of materials, challenges and advances. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE-MATERIALS IN ELECTRONICS, v. 30, p. 15803-15824, 2019.

MACEDO, A.G.; SILVA, W. J. ; BEZERRA JUNIOR, A. G. ; RODRIGUES, P. C. ; **GAVIM, A.E.X.** . MÉTODO PARA DEPOSIÇÃO ULTRASÔNICA DE FILMES FINOS USANDO SUSPENSÕES OU SOLUÇÕES AQUOSAS. 2020, Brasil.  
Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10202000088, título: "MÉTODO PARA DEPOSIÇÃO ULTRASÔNICA DE FILMES FINOS USANDO SUSPENSÕES OU SOLUÇÕES AQUOSAS" , Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 15/01/2020

Publicações em Parcerias:

GUSSO, SARA LUIZA ; PRADO, LETÍCIA BARROS ; **XIMIM GAVIM, ANDERSON EMANUEL** ; DEUS, JEFERSON FERREIRA DE ; FOTI, LEONARDO ; MOHD YUSOFF, ABD. RASHID BIN ; DA SILVA, WILSON JOSÉ ; RODRIGUES, PAULA CRISTINA ; MACEDO, ANDREIA GERNISKI . A disposable and non-contact paper breathalyzer based on small conjugated molecules/carbon nanotubes electrodes. PHYSICA STATUS SOLIDI A-APPLICATIONS AND MATERIALS SCIENCE, v. 1, p. 2100808, 2022.

VASILOPOULOU, MARIA ; MOHD YUSOFF, ABD. RASHID BIN ; DABOCZI, MATYAS ; CONFORTO, JULIO ; **GAVIM, ANDERSON EMANUEL XIMIM** ; DA SILVA, WILSON JOSE ; MACEDO, ANDREIA GERNISKI ; SOULTATI, ANASTASIA ; PISTOLIS, GEORGE ; SCHNEIDER, FABIO KURT ; DONG,

YIFAN ; JACOUTOT, POLINA ; ROTAS, GEORGIOS ; JANG, JIN ; VOUGIOUKALAKIS, GEORGIOS C. ; CHOCHOS, CHRISTOS L. ; KIM, JI-SEON ; GASPARINI, NICOLA . High efficiency blue organic light-emitting diodes with below-bandgap electroluminescence. *Nature Communications*, v. 12, p. 4868, 2021.

HADANO, FABIO SEITI ; **GAVIM, ANDERSON EMANUEL XIMIM** ; STEFANELO, JOSIANI CRISTINA ; GUSSO, SARA LUIZA ; MACEDO, ANDREIA GERNISKI ; RODRIGUES, PAULA CRISTINA ; MOHD YUSOFF, ABD. RASHID BIN ; SCHNEIDER, FABIO KURT ; DEUS, JEFERSON FERREIRA DE ; JOSÉ DA SILVA, WILSON . NH<sub>3</sub> Sensor Based on rGO-PANI Composite with Improved Sensitivity. *SENSORS*, v. 21, p. 4947, 2021.

VASILOPOULOU, MARIA ; KIM, HYEONG PIL ; KIM, BYUNG SOON ; PAPADAKIS, MICHAEL ; **XIMIM GAVIM, ANDERSON EMANUEL** ; MACEDO, ANDREIA GERNISKI ; JOSE DA SILVA, WILSON ; SCHNEIDER, FABIO KURT ; MAT TERIDI, MOHD ASRI ; COUTSOLELOS, ATHANASSIOS G. ; BIN MOHD YUSOFF, ABD. RASHID . Efficient colloidal quantum dot light-emitting diodes operating in the second near-infrared biological window. *Nature Photonics*, v. 14, p. 50-56, 2020.

KIM, HYEONG PIL ; VASILOPOULOU, MARIA ; ULLAH, HABIB ; BIBI, SALMA ; **XIMIM GAVIM, ANDERSON EMANUEL** ; MACEDO, ANDREIA GERNISKI ; DA SILVA, WILSON JOSE ; SCHNEIDER, FABIO KURT ; TAHIR, ASIF ALI ; MAT TERIDI, MOHD ASRI ; GAO, PENG ; YUSOFF, ABD. RASHID BIN MOHD ; NAZEERUDDIN, MOHAMMAD KHAJA . A hysteresis-free perovskite transistor with exceptional stability through molecular cross-linking and amine-based surface passivation. *Nanoscale*, v. 12, p. 7641-7650, 2020.

CHRISTOPHOLI, LETICIA PATRICIO ; DA CUNHA, MARIANA RICHELLE PEREIRA ; SPADA, EDNA REGINA ; **GAVIM, ANDERSON E.X.** ; HADANO, FABIO SEITI ; DA SILVA, WILSON JOSÉ ; RODRIGUES, PAULA CRISTINA ; MACEDO, ANDREIA GERNISKI ; FARIA, ROBERTO MENDONÇA ; DE DEUS, JEFERSON FERREIRA . Reduced graphene oxide and perylene derivative nanohybrid as multifunctional interlayer for organic solar cells. *SYNTHETIC METALS*, v. 269, p. 116552, 2020.

YUSOFF, A.R.B.M. ; **GAVIM, A.E.X.** ; MACEDO, A.G. ; DA SILVA, W.J. ; SCHNEIDER, F.K. ; TERIDI, M.A.M. . High-efficiency, solution-processable, multilayer triple cation perovskite light-emitting diodes with copper sulfide-gallium-tin oxide hole transport layer and aluminum-zinc oxide-doped cesium electron injection layer. *Materials Today Chemistry*, v. 10, p. 104-111, 2018.

## REFERÊNCIAS

- [1] Empresa de Pesquisa Energética, Anuário Estatístico de Energia elétrica 2020, 2020.
- [2] International Energy Agency, World Energy Outlook 2019, 2019. [https://doi.org/DOE/EIA-0383\(2012\) U.S.](https://doi.org/DOE/EIA-0383(2012) U.S.)
- [3] Empresa de Pesquisa Energética, Balanço Nacional Energético 2020, 2020. <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2020>.
- [4] International Energy Agency, Global Energy Review 2019, 2020. <https://doi.org/10.1787/90c8c125-en>.
- [5] E.F. Moran, M.C. Lopez, N. Moore, N. Müller, D.W. Hyndman, Sustainable hydropower in the 21st century, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 115 (2018) 11891–11898. <https://doi.org/10.1073/pnas.1809426115>.
- [6] PortalSolar, Dados do Mercado de Energia Solar no Brasil, (2019). <https://www.portalsolar.com.br/mercado-de-energia-solar-no-brasil.html>.
- [7] X. Wan, C. Li, M. Zhang, Y. Chen, Acceptor–donor–acceptor type molecules for high performance organic photovoltaics – chemistry and mechanism, Chem. Soc. Rev. 49 (2020) 2828–2842.
- [8] W. Li, Q. Liu, Y. Zhang, C. Li, Z. He, W.C.H. Choy, P.J. Low, P. Sonar, A.K.K. Kyaw, Biodegradable Materials and Green Processing for Green Electronics, Adv. Mater. (2020).
- [9] S. Tiwari, A. Purabgola, B. Kandasubramanian, Functionalised graphene as flexible electrodes for polymer photovoltaics, J. Alloys Compd. 5 (2020) 153954.
- [10] A. Polman, M. Knight, E.C. Garnett, B. Ehrler, W.C. Sinke, Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges, Science (80-. ). 352 (2016). <https://doi.org/10.1126/science.aad4424>.
- [11] J.P. Correa-Baena, A. Abate, M. Saliba, W. Tress, T. Jesper Jacobsson, M. Grätzel, A. Hagfeldt, The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells, Energy Environ. Sci. 10 (2017) 710–727. <https://doi.org/10.1039/c6ee03397k>.
- [12] J. Hou, O. Inganäs, R.H. Friend, F. Gao, Organic solar cells based on non-fullerene acceptors, Nat. Mater. 17 (2018) 119–128. <https://doi.org/10.1038/NMAT5063>.
- [13] A. Uddin, M.B. Upama, H. Yi, L. Duan, Encapsulation of organic and perovskite solar cells: A review, Coatings. 9 (2019) 1–17. <https://doi.org/10.3390/coatings9020065>.
- [14] L. Duan, A. Uddin, Progress in Stability of Organic Solar Cells, Adv. Sci. 7 (2020).

- <https://doi.org/10.1002/advs.201903259>.
- [15] M. Tavakkoli, R. Ajeian, M. Nakhaee Badrabadi, S. Saleh Ardestani, S.M.H. Feiz, K. Elahi Nasab, Progress in stability of organic solar cells exposed to air, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 95 (2011) 1964–1969. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.01.029>.
- [16] J. Kalowekamo, E. Baker, Estimating the manufacturing cost of purely organic solar cells, *Sol. Energy*. 83 (2009) 1224–1231. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2009.02.003>.
- [17] A.F. Madsuha, M. Krueger, Improved device performance stability of bulk-heterojunction hybrid solar cells with low molecular weight PCPDPTB, *Synth. Met.* 230 (2017) 73–78. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(95\)80030-1](https://doi.org/10.1016/0379-6779(95)80030-1).
- [18] J. Jean, A. Wang, V. Bulović, In situ vapor-deposited parylene substrates for ultra-thin, lightweight organic solar cells, *Org. Electron.* 31 (2016) 120–126. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.01.022>.
- [19] Q. Bao, S. Braun, C. Wang, X. Liu, M. Fahlman, Interfaces of (Ultra)thin Polymer Films in Organic Electronics, *Adv. Mater. Interfaces*. 6 (2019) 1–15. <https://doi.org/10.1002/admi.201800897>.
- [20] K. Fukuda, K. Yu, T. Someya, The Future of Flexible Organic Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 2000765 (2020) 1–10. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000765>.
- [21] S. Lu, Y. Sun, K. Ren, K. Liu, Z. Wang, S. Qu, Recent development in ITO-free flexible polymer solar cells, *Polymers (Basel)*. 10 (2017). <https://doi.org/10.3390/polym10010005>.
- [22] Y.H. Chen, C.W. Chen, Z.Y. Huang, W.C. Lin, L.Y. Lin, F. Lin, K.T. Wong, H.W. Lin, Microcavity-embedded, colour-tuneable, transparent organic solar cells, *Adv. Mater.* 26 (2014) 1129–1134. <https://doi.org/10.1002/adma.201304658>.
- [23] M.B. Upama, M. Wright, N.K. Elumalai, M.A. Mahmud, D. Wang, K.H. Chan, C. Xu, F. Haque, A. Uddin, Optical modelling of P3HT:PC71BM semi-transparent organic solar cell, *Opt. Quantum Electron.* 49 (2017) 1–6. <https://doi.org/10.1007/s11082-016-0866-6>.
- [24] H. Kang, G. Kim, J. Kim, S. Kwon, H. Kim, K. Lee, Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells: Five Core Technologies for Their Commercialization, *Adv. Mater.* 28 (2016) 7821–7861. <https://doi.org/10.1002/adma.201601197>.
- [25] M.P. Tsang, G.W. Sonnemann, D.M. Bassani, Life-cycle assessment of cradle-to-grave opportunities and environmental impacts of organic photovoltaic solar panels compared to conventional technologies, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 156 (2016) 37–48. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.024>.
- [26] Q. Wang, Y. Xie, F. Soltani-Kordshuli, M. Eslamian, Progress in emerging solution-processed thin film solar cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 56 (2016) 347–361. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.063>.

- [27] Sunew, A inovação dos filmes fotovoltaicos orgânicos, (2020). <https://sunew.com.br/celulas-fotovoltaicas-organicas-opv/>.
- [28] P. Kumar, *Organic Solar Cells: device physics, processing, degradation and prevention*, 2017.
- [29] P.P. Kumavat, P. Sonar, D.S. Dalal, An overview on basics of organic and dye sensitized solar cells, their mechanism and recent improvements, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 78 (2017) 1262–1287. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.011>.
- [30] B. Kippelen, J.L. Brédas, Organic photovoltaics, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 251–261. <https://doi.org/10.1039/b812502n>.
- [31] L. Ye, K. Sun, W. Jiang, S. Zhang, W. Zhao, H. Yao, Z. Wang, J. Hou, Enhanced efficiency in fullerene-free polymer solar cell by incorporating fine-designed donor and acceptor materials, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 9274–9280. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02012>.
- [32] B. Jiang, X. Zhang, Y. Zheng, G. Yu, J. Yao, C. Zhan, A comparative study of photovoltaic performance between non-fullerene and fullerene based organic solar cells, *RSC Adv.* 6 (2016) 43715–43718. <https://doi.org/10.1039/c6ra08827a>.
- [33] A. Sugie, W. Han, N. Shioya, T. Hasegawa, H. Yoshida, Structure-Dependent Electron Affinities of Perylene Diimide-Based Acceptors, *J. Phys. Chem. C.* 124 (2020) 9765–9773. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01743>.
- [34] C.C. You, F. Würthner, Porphyrin-perylene bisimide dyads and triads: Synthesis and optical and coordination properties, *Org. Lett.* 6 (2004) 2401–2404. <https://doi.org/10.1021/ol049206l>.
- [35] Sigma Aldrich, N,N'-Bis(3-pentyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide), (2020). <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/776289?lang=en&region=US>.
- [36] R. Singh, E. Aluicio-Sarduy, Z. Kan, T. Ye, R.C.I. Mackenzie, P.E. Keivanidis, Fullerene-free organic solar cells with an efficiency of 3.7% based on a low-cost geometrically planar perylene diimide monomer, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 14348–14353. <https://doi.org/10.1039/c4ta02851a>.
- [37] C. Dwivedi, T. Mohammad, V. Bharti, A. Patra, S. Pathak, V. Dutta, CoSP approach for the synthesis of blue MoO<sub>3</sub> nanoparticles for application as hole transport layer (HTL) in organic solar cells, *Sol. Energy.* 162 (2018) 78–83. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.12.063>.
- [38] N. Chaturvedi, S.K. Swami, V. Dutta, Electric field assisted spray deposited MoO<sub>3</sub> thin films as a hole transport layer for organic solar cells, *Sol. Energy.* 137 (2016) 379–384. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.08.038>.
- [39] Y. Zhang, L. Chen, X. Hu, L. Zhang, Y. Chen, Low Work-function Poly(3,4-ethylenedioxylenethiophene): Poly(styrene sulfonate) as Electron-transport Layer for High-efficient and Stable Polymer Solar Cells, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–12. <https://doi.org/10.1038/srep12839>.



- [40] T. Heumueller, W.R. Mateker, A. Distler, U.F. Fritze, R. Cheacharoen, W.H. Nguyen, M. Biele, M. Salvador, M. Von Delius, H.J. Egelhaaf, M.D. McGehee, C.J. Brabec, Morphological and electrical control of fullerene dimerization determines organic photovoltaic stability, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 247–256. <https://doi.org/10.1039/c5ee02912k>.
- [41] S.-D. Liang, Y.-H. Bai, B. Beng, Peierls instability and persistent current in mesoscopic conducting polymer rings, *Phys. Rev. B.* 74 (2006) 113304. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.113304>.
- [42] O. Bubnova, X. Crispin, Towards polymer-based organic thermoelectric generators, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 9345–9362. <https://doi.org/10.1039/c2ee22777k>.
- [43] I.A. Hümmelgen, L.S. Roman, J.R. de Lima, Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores, *Polímeros.* 8 (1998) 55–63. <https://doi.org/10.1590/s0104-14281998000300008>.
- [44] B.A. Gregg, M.C. Hanna, Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 3605–3614. <https://doi.org/10.1063/1.1544413>.
- [45] S.L. Mousavi, F. Jamali-Sheini, M. Sabaeian, R. Yousefi, Enhanced solar cell performance of P3HT:PCBM by SnS nanoparticles, *Sol. Energy.* 199 (2020) 872–884. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.02.031>.
- [46] K. An, W. Zhong, L. Ying, Enhanced performance of P3HT-based non-fullerene polymer solar cells by optimizing film morphology using non-halogenated solvent, *Org. Electron.* 82 (2020) 105701. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.105701>.
- [47] S. Mun, Y. Park, Y.-E.K. Lee, M.M. Sung, Highly Sensitive Ammonia Gas Sensor Based on Single-Crystal Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) Organic Field Effect Transistor, *Langmuir.* 33 (2017) 13554–13560. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02466>.
- [48] A. Nawaz, M.S. Meruvia, D.L. Tarange, S.P. Gopinathan, A. Kumar, A. Kumar, H. Bhunia, A.J. Pal, I.A. Hümmelgen, High mobility organic field-effect transistors based on defect-free regioregular poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl), *Org. Electron.* 38 (2016) 89–96. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.08.002>.
- [49] A.K. Ghosh, T. Feng, Merocyanine organic solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 49 (1978) 5982–5989.
- [50] B. Fan, D. Zhang, M. Li, W. Zhong, Z. Zeng, L. Ying, F. Huang, Y. Cao, Achieving over 16% efficiency for single-junction organic solar cells, *Sci. China Chem.* 62 (2019) 746–752. <https://doi.org/10.1007/s11426-019-9457-5>.
- [51] L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H.L. Yip, Y. Cao, Y. Chen, Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency, *Science (80-. )*. 361 (2018) 1094–1098. <https://doi.org/10.1126/science.aat2612>.
- [52] J.L. Wang, K.K. Liu, S. Liu, F. Liu, H. Bin Wu, Y. Cao, T.P. Russell, Applying Thieryl Side Chains

- and Different  $\pi$ -Bridge to Aromatic Side-Chain Substituted Indacenodithiophene-Based Small Molecule Donors for High-Performance Organic Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 19998–20009. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03771>.
- [53] J.L. Wang, K.K. Liu, S. Liu, F. Xiao, Z.F. Chang, Y.Q. Zheng, J.H. Dou, R.B. Zhang, H. Bin Wu, J. Pei, Y. Cao, Donor End-Capped Hexafluorinated Oligomers for Organic Solar Cells with 9.3% Efficiency by Engineering the Position of  $\pi$ -Bridge and Sequence of Two-Step Annealing, *Chem. Mater.* 29 (2017) 1036–1046. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03796>.
- [54] R. Zhou, Z. Jiang, C. Yang, J. Yu, J. Feng, M.A. Adil, D. Deng, W. Zou, J. Zhang, K. Lu, W. Ma, F. Gao, Z. Wei, All-small-molecule organic solar cells with over 14% efficiency by optimizing hierarchical morphologies, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13292-1>.
- [55] J. Nicasio-Collazo, J.-L. Maldonado, J. Salinas-Cruz, D. Barreiro-Argüelles, I. Caballero-Quintana, C. Vázquez-Espinosa, D. Romero-Borja, Functionalized and reduced graphene oxide as hole transport layer and for use in ternary organic solar cell, *Opt. Mater. (Amst)*. 98 (2019) 109434. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109434>.
- [56] S.F. Hoefler, T. Rath, N. Pastukhova, E. Pavlica, D. Scheunemann, S. Wilken, B. Kunert, R. Resel, M. Hobisch, S. Xiao, G. Bratina, G. Trimmel, The effect of polymer molecular weight on the performance of PTB7-Th:O-IDTBR non-fullerene organic solar cells, *J. Mater. Chem. A*. 6 (2018) 9506–9516. <https://doi.org/10.1039/C8TA02467G>.
- [57] X. Yang, J. Loos, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, M.M. Wienk, J.M. Kroon, M.A.J. Michels, Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells, (2005). <https://doi.org/10.1021/nl048120i>.
- [58] D. Chi, S. Qu, J. Wang, High efficiency P3HT : PCBM solar cells with an inserted PCBM layer †, (2014) 4383–4387. <https://doi.org/10.1039/c4tc00003j>.
- [59] C. Liu, C. Yi, K. Wang, Y. Yang, R.S. Bhatta, S. Xiao, X. Gong, Single-Junction Polymer Solar Cells with Over 10 % Efficiency by a Novel Two-Dimensional Donor – Acceptor Conjugated Copolymer, (2015). <https://doi.org/10.1021/am509047g>.
- [60] M. Wright, A. Mahmud, N.K. Elumalai, A. Mahboubi, D. Wang, C. Xu, *Nanoscale*, (2017) 18788–18797. <https://doi.org/10.1039/c7nr06151j>.
- [61] H. Machrafi, *Organic Solar Cells: Materials and Device Physics*, 2012. <https://doi.org/10.2174/97816080528511120101>.
- [62] A.C. Mayer, S.R. Scully, B.E. Hardin, M.W. Rowell, M.D. McGehee, Polymer-based solar cells, *Mater. Today*. 10 (2007) 28–33. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70276-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70276-6).
- [63] S. Torabi, F. Jahani, I. Van Severen, C. Kanimozhi, S. Patil, R.W.A. Havenith, R.C. Chiechi, L. Lutsen, D.J.M. Vanderzande, T.J. Cleij, J.C. Hummelen, L.J.A. Koster, Strategy for Enhancing

- the Dielectric Constant of Organic Semiconductors Without Sacrificing Charge Carrier Mobility and Solubility, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 150–157. <https://doi.org/10.1002/adfm.201402244>.
- [64] J.M. Nunzi, Organic photovoltaic materials and devices, *Comptes Rendus Phys.* 3 (2002) 523–542. [https://doi.org/10.1016/S1631-0705\(02\)01335-X](https://doi.org/10.1016/S1631-0705(02)01335-X).
- [65] H. Hoppe, N.S. Sariciftci, Organic solar cells: An overview, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 1924–1945. <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0252>.
- [66] National Renewable Energy Laboratory, Reference Air Mass 1.5 Spectra, (2020). <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>.
- [67] N. Ariane, D. Yamamoto, Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume, *C* (2014). <https://www.capes.gov.br/images/stories/download/pct/mencoeshonrosas/226847.pdf>.
- [68] Q. Wan, X. Guo, Z. Wang, W. Li, B. Guo, W. Ma, M. Zhang, Y. Li, 10.8% Efficiency Polymer Solar Cells Based on PTB7-Th and PC71BM via Binary Solvent Additives Treatment, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 6635–6640. <https://doi.org/10.1002/adfm.201602181>.
- [69] K. Feng, J. Huang, X. Zhang, Z. Wu, S. Shi, L. Thomsen, Y. Tian, H.Y. Woo, C.R. McNeill, X. Guo, High-Performance All-Polymer Solar Cells Enabled by n-Type Polymers with an Ultranarrow Bandgap Down to 1.28 eV, 2001476 (2020) 1–10. <https://doi.org/10.1002/adma.202001476>.
- [70] C.W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 183.
- [71] W. Chen, T. Xu, F. He, W. Wang, C. Wang, J. Strzalka, Y. Liu, J. Wen, D.J. Miller, J. Chen, K. Hong, L. Yu, S.B. Darling, Hierarchical Nanomorphologies Promote Exciton Dissociation in Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells, *Nano Lett.* 11 (2011) 3707–3713. <https://doi.org/10.1021/nl201715q>.
- [72] Y. Kim, H.R. Yeom, J.Y. Kim, C. Yang, High-efficiency polymer solar cells with a cost-effective quinoxaline polymer through nanoscale morphology control induced by practical processing additives, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 1909–1916. <https://doi.org/10.1039/C3EE00110E>.
- [73] S.M. McAfee, S. V Dayneko, P. Josse, P. Blanchard, C. Cabanetos, G.C. Welch, Simply Complex: The Efficient Synthesis of an Intricate Molecular Acceptor for High-Performance Air-Processed and Air-Tested Fullerene-Free Organic Solar Cells, *Chem. Mater.* 29 (2017) 1309–1314. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04862>.
- [74] C.D. Wessendorf, G.L. Schulz, A. Mishra, P. Kar, I. Ata, M. Weideler, M. Urdanpilleta, J. Hanisch, E. Mena-Osteritz, M. Lindén, E. Ahlswede, P. Bäuerle, Efficiency Improvement of Solution-Processed Dithienopyrrole-Based A-D-A Oligothiophene Bulk-Heterojunction Solar Cells by Solvent Vapor Annealing, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1400266. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400266>.

- [75] M. Glatthaar, M. Riede, N. Keegan, K. Sylvester-Hvid, B. Zimmermann, M. Niggemann, A. Hinsch, A. Gombert, Efficiency limiting factors of organic bulk heterojunction solar cells identified by electrical impedance spectroscopy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 91 (2007) 390–393. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.10.020>.
- [76] F.C. Krebs, S.A. Gevorgyan, J. Alstrup, A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells: Model studies, manufacture and operational stability studies, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 5442–5451. <https://doi.org/10.1039/b823001c>.
- [77] H.T. Chien, F. Pilat, T. Griesser, H. Fizek, P. Poelt, B. Friedel, Influence of Environmentally Affected Hole-Transport Layers on Spatial Homogeneity and Charge-Transport Dynamics of Organic Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 10102–10114. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b19442>.
- [78] A.J. Pearson, T. Wang, A.D.F. Dunbar, H. Yi, D.C. Watters, D.M. Coles, P.A. Staniec, A. Iraqi, R.A.L. Jones, D.G. Lidzey, Morphology development in amorphous polymer: Fullerene photovoltaic blend films during solution casting, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 659–667. <https://doi.org/10.1002/adfm.201301922>.
- [79] C. Lindqvist, A. Sanz-Velasco, E. Wang, O. Bäcke, S. Gustafsson, E. Olsson, M.R. Andersson, C. Müller, Nucleation-limited fullerene crystallisation in a polymer-fullerene bulk-heterojunction blend, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 7174–7180. <https://doi.org/10.1039/c3ta11018d>.
- [80] J. Jo, S.S. Kim, S.I. Na, B.K. Yu, D.Y. Kim, Time-dependent morphology evolution by annealing processes on polymer:Fullerene blend solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 866–874. <https://doi.org/10.1002/adfm.200800968>.
- [81] Q. Bao, X. Liu, S. Braun, M. Fahlman, Oxygen-and Water-Based Degradation in [6,6]- Phenyl-C-61-Butyric Acid Methyl Ester (PCBM) Films, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 201301272. <https://doi.org/10.1002/AEnM>.
- [82] Y. Tamai, H. Ohkita, M. Namatame, K. Marumoto, S. Shimomura, T. Yamanari, S. Ito, Light-Induced Degradation Mechanism in Poly(3-hexylthiophene)/Fullerene Blend Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016). <https://doi.org/10.1002/aenm.201600171>.
- [83] E.T. Hoke, I.T. Sachs-Quintana, M.T. Lloyd, I. Kauvar, W.R. Mateker, A.M. Nardes, C.H. Peters, N. Kopidakis, M.D. McGehee, The role of electron affinity in determining whether fullerenes catalyze or inhibit photooxidation of polymers for solar cells, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 1351–1357. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200169>.
- [84] P. Cheng, X. Zhan, Stability of organic solar cells: Challenges and strategies, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 2544–2582. <https://doi.org/10.1039/c5cs00593k>.
- [85] P. Cheng, Q. Shi, Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, Evolved structure of thiazolothiazole based small molecules towards enhanced efficiency in organic solar cells, *Org. Electron.* 14 (2013) 599–606. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2012.11.026>.

- [86] J.H. Kim, I. Lee, T.S. Kim, N. Rolston, B.L. Watson, R.H. Dauskardt, Understanding mechanical behavior and reliability of organic electronic materials, *MRS Bull.* 42 (2017) 115–123. <https://doi.org/10.1557/mrs.2017.3>.
- [87] N.R. Tummala, C. Bruner, C. Risko, J.L. Brédas, R.H. Dauskardt, Molecular-scale understanding of cohesion and fracture in P3HT: Fullerene blends, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 9957–9964. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02202>.
- [88] E. Voroshazi, I. Cardinaletti, T. Conard, B.P. Rand, Light-induced degradation of polymer:fullerene photovoltaic devices: An intrinsic or material-dependent failure mechanism?, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1–7. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400848>.
- [89] A. Agresti, S. Pescetelli, Y. Busby, T. Aernouts, Thermally Induced Fullerene Domain Coarsening Process in Organic Solar Cells, *IEEE Trans. Electron Devices.* 66 (2019) 678–688. <https://doi.org/10.1109/TED.2018.2880760>.
- [90] N. Chander, S. Singh, S.S.K. Iyer, Stability and reliability of P3HT:PC61BM inverted organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 161 (2017) 407–415. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.12.020>.
- [91] L. Dou, C.C. Chen, K. Yoshimura, K. Ohya, W.H. Chang, J. Gao, Y. Liu, E. Richard, Y. Yang, Synthesis of 5H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyran as an electron-rich building block for donor-acceptor type low-bandgap polymers, *Macromolecules.* 46 (2013) 3384–3390. <https://doi.org/10.1021/ma400452j>.
- [92] E. Vitoratos, S. Sakkopoulos, E. Dalas, N. Paliatsas, D. Karageorgopoulos, F. Petraki, S. Kennou, S.A. Choulis, Thermal degradation mechanisms of PEDOT:PSS, *Org. Electron.* 10 (2009) 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2008.10.008>.
- [93] L. Duan, H. Yi, Y. Zhang, F. Haque, C. Xu, A. Uddin, Comparative study of light- and thermal-induced degradation for both fullerene and non-fullerene-based organic solar cells, *Sustain. Energy Fuels.* 3 (2019) 723–735. <https://doi.org/10.1039/c8se00567b>.
- [94] P. Sommer-Larsen, M. Jørgensen, R.R. Søndergaard, M. Hösel, F.C. Krebs, It is all in the Pattern—High-Efficiency Power Extraction from Polymer Solar Cells through High-Voltage Serial Connection, *Energy Technol.* 1 (2013) 15–19. <https://doi.org/10.1002/ente.201200055>.
- [95] C. Bruner, F. Novoa, S. Dupont, R. Dauskardt, Decohesion kinetics in polymer organic solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 21474–21483. <https://doi.org/10.1021/am506482q>.
- [96] S. Juillard, E. Planes, M. Matheron, L. Perrin, S. Berson, L. Flandin, Mechanical Reliability of Flexible Encapsulated Organic Solar Cells: Characterization and Improvement, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 29805–29813. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b06684>.
- [97] R. Xue, J. Zhang, Y. Li, Y. Li, Organic Solar Cell Materials toward Commercialization, *Small.* 14 (2018) 1–24. <https://doi.org/10.1002/sml.201801793>.

- [98] J. Min, C. Cui, T. Heumueller, S. Fladischer, X. Cheng, E. Spiecker, Y. Li, C.J. Brabec, Side-Chain Engineering for Enhancing the Properties of Small Molecule Solar Cells: A Trade-off Beyond Efficiency, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016). <https://doi.org/10.1002/aenm.201600515>.
- [99] N.Y. Doumon, G. Wang, R.C. Chiechi, L.J.A. Koster, Relating polymer chemical structure to the stability of polymer:fullerene solar cells, *J. Mater. Chem. C.* 5 (2017) 6611–6619. <https://doi.org/10.1039/c7tc01455d>.
- [100] F. Liu, T. Hou, X. Xu, L. Sun, J. Zhou, X. Zhao, S. Zhang, Recent Advances in Nonfullerene Acceptors for Organic Solar Cells, *Macromol. Rapid Commun.* 39 (2018) 1700555. <https://doi.org/10.1002/marc.201700555>.
- [101] F. Würthner, Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures, *Chem. Commun.* (2004) 1564–1579. <https://doi.org/10.1039/B401630K>.
- [102] R. Lenaerts, T. Cardeynaels, I. Sudakov, J. Kesters, P. Verstappen, J. Manca, B. Champagne, L. Lutsen, D. Vanderzande, K. Vandewal, E. Goovaerts, W. Maes, All-polymer solar cells based on photostable bis(perylene diimide) acceptor polymers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 196 (2019) 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.03.044>.
- [103] H. Wang, J. Wu, Y. Zhang, J. Song, L. Chen, Y. Xiao, J. Qu, W.-Y. Wong, Achieving efficient green-solvent-processed organic solar cells by employing ortho-ortho perylene diimide dimer, *Org. Electron.* 83 (2020) 105732. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.105732>.
- [104] J. Meyer, K. Zilberberg, T. Riedl, A. Kahn, Electronic structure of Vanadium pentoxide: An efficient hole injector for organic electronic materials, *J. Appl. Phys.* 110 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3611392>.
- [105] S. V Dayneko, A.D. Hendsbee, G.C. Welch, Fullerene-free polymer solar cells processed from non-halogenated solvents in air with PCE of 4.8%, *Chem. Commun.* 53 (2017) 1164–1167. <https://doi.org/10.1039/C6CC08939A>.
- [106] Y. Li, H. Yu, X. Huang, Z. Wu, M. Chen, A simple synthesis method to prepare a molybdenum oxide hole-transporting layer for efficient polymer solar cells, *RSC Adv.* 7 (2017) 7890–7900. <https://doi.org/10.1039/C7RA00303J>.
- [107] A. Morlier, S. Cros, J.-P. Garandet, N. Alberola, Gas barrier properties of solution processed composite multilayer structures for organic solar cells encapsulation, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 115 (2013) 93–99. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.03.033>.
- [108] N. Chen, P. Kovacic, R.M. Howden, X. Wang, S. Lee, K.K. Gleason, Organic Photovoltaic Devices: Low Substrate Temperature Encapsulation for Flexible Electrodes and Organic Photovoltaics (*Adv. Energy Mater.* 6/2015), *Adv. Energy Mater.* 5 (2015). <https://doi.org/10.1002/aenm.201570030>.
- [109] J. Yin, W. Zhou, L. Zhang, Y. Xie, Z. Yu, J. Shao, W. Ma, J. Zeng, Y. Chen, Improved Glass

- Transition Temperature towards Thermal Stability via Thiols Solvent Additive versus DIO in Polymer Solar Cells, *Macromol. Rapid Commun.* 38 (2017) 1700428. <https://doi.org/10.1002/marc.201700428>.
- [110] N.A. Mica, S.A.J. Almahmoud, L. Krishnan Jagadamma, G. Cooke, I.D.W. Samuel, An investigation of the role acceptor side chains play in the processibility and efficiency of organic solar cells fabricated from small molecular donors featuring 3,4-ethylenedioxythiophene cores, *RSC Adv.* 8 (2018) 39231–39240. <https://doi.org/10.1039/C8RA07034B>.
- [111] H. Zhou, Y. Wang, J. Zhang, Z. Yu, Y. Li, L. Tan, Y. Chen, A facile approach towards chemical modification of Ag nanowires by PEDOT as a transparent electrode for organic solar cells, *J. Mater. Chem. C.* 6 (2018) 312–319. <https://doi.org/10.1039/C7TC04673A>.
- [112] G. Jeong, S. Jung, Y. Choi, J. Lee, J. Seo, D.S. Kim, H. Park, A highly robust and stable graphene-encapsulated Cu-grid hybrid transparent electrode demonstrating superior performance in organic solar cells, *J. Mater. Chem. A.* 6 (2018) 24805–24813. <https://doi.org/10.1039/C8TA09868A>.
- [113] F.L. De Araújo, Estudo das propriedades de transporte e recombinação de cargas em células solares orgânicas: efeitos de aditivo e de degradação, 2018.
- [114] A.G. Bezerra, P. Cavassin, T.N. Machado, T.D. Woiski, R. Caetano, W.H. Schreiner, Surface-enhanced Raman scattering using bismuth nanoparticles: a study with amino acids, *J. Nanoparticle Res.* 19 (2017) 362. <https://doi.org/10.1007/s11051-017-4057-6>.
- [115] B. Parida, S. Iniyar, R. Goic, A review of solar photovoltaic technologies, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 1625–1636. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.032>.
- [116] L.A.A. Pettersson, L.S. Roman, O. Inganäs, Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 487–496. <https://doi.org/10.1063/1.370757>.
- [117] G.F. Burkhard, E.T. Hoke, M.D. McGehee, Accounting for interference, scattering, and electrode absorption to make accurate internal quantum efficiency measurements in organic and other thin solar cells, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3293–3297. <https://doi.org/10.1002/adma.201000883>.
- [118] F. Neese, The ORCA program system, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2 (2012) 73–78. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>.
- [119] C. Yao, Y. Yang, L. Li, M. Bo, C. Peng, J. Wang, Quad-rotor-shaped non-fullerene electron acceptor materials with potential to enhance the photoelectric performance of organic solar cells, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 18150–18157. <https://doi.org/10.1039/C9TA04084F>.
- [120] M. Li, J. Lv, L. Wang, J. Liu, X. Yu, R. Xing, L. Wang, Y. Geng, Y. Han, An alcohol-soluble perylene diimide derivative as cathode interfacial layer for PDI-based nonfullerene organic solar cells, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 469 (2015) 326–332.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.01.017>.
- [121] N.K. Elumalai, A. Uddin, Open circuit voltage of organic solar cells: An in-depth review, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 391–410. <https://doi.org/10.1039/c5ee02871j>.
- [122] A. Oleson, T. Zhu, I.S. Dunn, D. Bialas, Y. Bai, W. Zhang, M. Dai, D.R. Reichman, R. Tempelaar, L. Huang, F.C. Spano, Perylene Diimide-Based H<sub>j</sub>- and h<sub>J</sub>-Aggregates: The Prospect of Exciton Band Shape Engineering in Organic Materials, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 20567–20578. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04429>.
- [123] E.H. dos Santos Rosa, E.L. Kowalski, L.F. Ribeiro Barrozo Toledo, Simulation of organic solar cells's power conversion efficiency, *Sol. Energy.* 221 (2021) 483–487. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.04.016>.
- [124] C. V. Hoven, X.D. Dang, R.C. Coffin, J. Peet, T.Q. Nguyen, G.C. Bazan, Improved performance of Polymer bulk heterojunction solar cells through The reduction of phase separation via solvent additives, *Adv. Mater.* 22 (2010) 63–66. <https://doi.org/10.1002/adma.200903677>.
- [125] P. Gautam, R. Misra, E.N. Koukaras, A. Sharma, G.D. Sharma, Donor-acceptor-acceptor-donor small molecules for solution processed bulk heterojunction solar cells, *Org. Electron.* 27 (2015) 72–83. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.09.006>.
- [126] M. Li, J. Liu, X. Cao, K. Zhou, Q. Zhao, X. Yu, R. Xing, Y. Han, Achieving balanced intermixed and pure crystalline phases in PDI-based non-fullerene organic solar cells via selective solvent additives, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 26917–26928. <https://doi.org/10.1039/C4CP04161E>.
- [127] K. Bouzidi, M. Chegaar, M. Aillerie, Solar Cells Parameters Evaluation from Dark I-V Characteristics, *Energy Procedia.* 18 (2012) 1601–1610. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.06.001>.
- [128] M. Chegaar, Z. Ouennoughi, F. Guechi, H. Langueur, Determination of Solar Cells Parameters under Illuminated Conditions, *J. Electron Devices.* 2 (2003) 17–21.
- [129] T. Ye, R. Singh, H.-J. Butt, G. Floudas, P.E. Keivanidis, Effect of Local and Global Structural Order on the Performance of Perylene Diimide Excimeric Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 11844–11857. <https://doi.org/10.1021/am4035416>.
- [130] Y.C. Li, X. Li, Y.L. Xu, A rational design of excellent light-absorbing dyes with different N-substituents at the phenothiazine for high efficiency solar cells, *Spectrochim. ACTA PART A-MOLECULAR Biomol. Spectrosc.* 234 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118241> WE - Science Citation Index Expanded (SCI-EXPANDED).
- [131] X. Yang, W. Xu, F. Zheng, J. Liu, X. Hao, Impact of solvent additive on exciton dissociation in P3HT: EP-PDI blend film via controlling morphology, (2016). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/25/255502>.



- [132] M.S. Islam, In-Depth Analysis of Organic Solar Cells Using Transport Equation and Optical Transfer Matrix Method with Detailed Analytical Derivations, *Energies* . 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/en14030735>.
- [133] R. Xia, H. Gu, S. Liu, K. Zhang, H.L. Yip, Y. Cao, Optical Analysis for Semitransparent Organic Solar Cells, *Sol. RRL*. 3 (2019) 1–11. <https://doi.org/10.1002/solr.201800270>.
- [134] T. Yago, Y. Tamaki, A. Furube, R. Katoh, Self-trapping limited exciton diffusion in a monomeric perylene crystal as revealed by femtosecond transient absorption microscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 4435–4441. <https://doi.org/10.1039/B801856A>.
- [135] B. Chen, X. Qiao, C.-M. Liu, C. Zhao, H.-C. Chen, K.-H. Wei, B. Hu, Effects of bulk and interfacial charge accumulation on fill factor in organic solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 193302. <https://doi.org/10.1063/1.4805053>.
- [136] B. Qi, J. Wang, Fill factor in organic solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 8972–8982. <https://doi.org/10.1039/C3CP51383A>.
- [137] P. Jiang, L. Hu, L. Sun, Z. Li, H. Han, Y. Zhou, On the interface reactions and stability of nonfullerene organic solar cells, *Chem. Sci.* 13 (2022) 4714–4739. <https://doi.org/10.1039/D1SC07269B>.
- [138] J. Gilot, I. Barbu, M.M. Wienk, R.A.J. Janssen, The use of ZnO as optical spacer in polymer solar cells: Theoretical and experimental study, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 113520. <https://doi.org/10.1063/1.2784961>.
- [139] J.Y. Kim, S.H. Kim, H.-H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, A.J. Heeger, New Architecture for High-Efficiency Polymer Photovoltaic Cells Using Solution-Based Titanium Oxide as an Optical Spacer, *Adv. Mater.* 18 (2006) 572–576. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.200501825>.
- [140] A.C. Ferreira, Perylene Diimide acceptors : Fabrication and characterization of electron-only , hole-only devices and solar cells, (2015).
- [141] A.G. Macedo, L.P. Christopholi, A.E.X. Gavim, J.F. de Deus, M.A.M. Teridi, A.R.M. Yusoff, W.J. da Silva, Perylene derivatives for solar cells and energy harvesting: a review of materials, challenges and advances, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02019-z>.
- [142] N. Zamora-Romero, M.A. Camacho-Lopez, A.R. Vilchis-Nestor, V.H. Castrejon-Sanchez, G. Aguilar, S. Camacho-Lopez, M. Camacho-Lopez, Synthesis of molybdenum oxide nanoparticles by nanosecond laser ablation, *Mater. Chem. Phys.* 240 (2020) 122163. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122163>.
- [143] A.E.X. Gavim, M.R.P. da Cunha, E.R. Spada, T.N. Machado, F.S. Hadano, A. Ginane Bezerra, W. Herwig Schreiner, P.C. Rodrigues, A. Rashid bin Mohd Yusoff, A.G. Macedo, R.M. Faria,

- W.J. da Silva, Water-suspended MoO<sub>3</sub> nanoparticles prepared by LASIS and fast processing as thin film by ultrasonic spray deposition, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 200 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.109986>.
- [144] B. Lafuente, R.T. Downs, H. Yang, N. Stone, The power of databases: The RRUFF project, 2016. <https://doi.org/10.1515/9783110417104-003>.
- [145] S. Dayal, C.S. Kumar, Development of hierarchical layered nanostructured  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> thin films using dc magnetron sputtering, *Mater. Res. Express*. 3 (2016) 106405. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/10/106405>.
- [146] G. Gershinsky, H.D. Yoo, Y. Gofer, D. Aurbach, Electrochemical and Spectroscopic Analysis of Mg<sup>2+</sup> Intercalation into Thin Film Electrodes of Layered Oxides: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and MoO<sub>3</sub>, *Langmuir*. 29 (2013) 10964–10972. <https://doi.org/10.1021/la402391f>.
- [147] S. Chambon, L. Derue, M. Lahaye, B. Pavageau, L. Hirsch, G. Wantz, MoO<sub>3</sub> Thickness, Thermal Annealing and Solvent Annealing Effects on Inverted and Direct Polymer Photovoltaic Solar Cells, *Mater.* 5 (2012). <https://doi.org/10.3390/ma5122521>.
- [148] C. Girotto, E. Voroshazi, D. Cheyns, P. Heremans, B.P. Rand, Solution-Processed MoO<sub>3</sub> Thin Films As a Hole-Injection Layer for Organic Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 3 (2011) 3244–3247. <https://doi.org/10.1021/am200729k>.
- [149] R.A. Masitas, S.L. Allen, F.P. Zamborini, Size-Dependent Electrophoretic Deposition of Catalytic Gold Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 15295–15298. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b09172>.
- [150] S. Balendhran, S. Walia, M. Alsaif, E.P. Nguyen, J.Z. Ou, S. Zhuiykov, S. Sriram, M. Bhaskaran, K. Kalantar-zadeh, Field Effect Biosensing Platform Based on 2D  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, *ACS Nano*. 7 (2013) 9753–9760. <https://doi.org/10.1021/nn403241f>.
- [151] B. Kannan, R. Pandeewari, B.G. Jeyaprakash, Influence of precursor solution volume on the properties of spray deposited  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> thin films, *Ceram. Int*. 40 (2014) 5817–5823. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.022>.
- [152] A.K. Prasad, P.I. Gouma, D.J. Kubinski, J.H. Visser, R.E. Soltis, P.J. Schmitz, Reactively sputtered MoO<sub>3</sub> films for ammonia sensing, *Thin Solid Films*. 436 (2003) 46–51. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00524-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00524-8).
- [153] K. Galatsis, Y.X. Li, W. Wlodarski, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Semiconductor MoO<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> thin film gas sensors, *Sensors Actuators B Chem.* 77 (2001) 472–477. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00737-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00737-7).
- [154] M.M.Y.A. Alsaif, M.R. Field, T. Daeneke, A.F. Chrimes, W. Zhang, B.J. Carey, K.J. Berean, S. Walia, J. van Embden, B. Zhang, K. Latham, K. Kalantar-zadeh, J.Z. Ou, Exfoliation Solvent Dependent Plasmon Resonances in Two-Dimensional Sub-Stoichiometric Molybdenum Oxide

- Nanoflakes, ACS Appl. Mater. Interfaces. 8 (2016) 3482–3493. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12076>.
- [155] N. Chaturvedi, S.K. Swami, V. Dutta, Electric field assisted spray deposited MoO<sub>3</sub> thin films as a hole transport layer for organic solar cells, Sol. Energy. 137 (2016) 379–384. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.08.038>.
- [156] Y.C. Liu, G.L. Griffin, S.S. Chan, I.E. Wachs, Photo-oxidation of methanol using MoO<sub>3</sub>TiO<sub>2</sub>: Catalyst structure and reaction selectivity, J. Catal. 94 (1985) 108–119. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90086-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90086-7).
- [157] I. Navas, R. Vinodkumar, V.P. Mahadevan Pillai, Self-assembly and photoluminescence of molybdenum oxide nanoparticles, Appl. Phys. A. 103 (2011) 373. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6345-9>.
- [158] R.T. White, E.S. Thibau, Z.-H. Lu, Interface Structure of MoO<sub>3</sub> on Organic Semiconductors, Sci. Rep. 6 (2016) 21109. <https://doi.org/10.1038/srep21109>.
- [159] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky, A. Kahn, Role of the deep-lying electronic states of MoO<sub>3</sub> in the enhancement of hole-injection in organic thin films, Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 123301. <https://doi.org/10.1063/1.3231928>.
- [160] J. Meyer, A. Shu, M. Kröger, A. Kahn, Effect of contamination on the electronic structure and hole-injection properties of MoO<sub>3</sub>/organic semiconductor interfaces, Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 133308. <https://doi.org/10.1063/1.3374333>.
- [161] J. Meyer, R. Khalandovsky, P. Görrn, A. Kahn, MoO<sub>3</sub> Films Spin-Coated from a Nanoparticle Suspension for Efficient Hole-Injection in Organic Electronics, Adv. Mater. 23 (2011) 70–73. <https://doi.org/10.1002/adma.201003065>.
- [162] M.-F. Xu, L.-S. Cui, X.-Z. Zhu, C.-H. Gao, X.-B. Shi, Z.-M. Jin, Z.-K. Wang, L.-S. Liao, Aqueous solution-processed MoO<sub>3</sub> as an effective interfacial layer in polymer/fullerene based organic solar cells, Org. Electron. 14 (2013) 657–664. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.orgel.2012.12.016>.
- [163] B. Xu, S.-A. Gopalan, A.-I. Gopalan, N. Muthuchamy, K.-P. Lee, J.-S. Lee, Y. Jiang, S.-W. Lee, S.-W. Kim, J.-S. Kim, H.-M. Jeong, J.-B. Kwon, J.-H. Bae, S.-W. Kang, Functional solid additive modified PEDOT:PSS as an anode buffer layer for enhanced photovoltaic performance and stability in polymer solar cells, Sci. Rep. 7 (2017) 45079. <https://doi.org/10.1038/srep45079>.
- [164] M. Hermenau, M. Riede, K. Leo, S.A. Gevorgyan, F.C. Krebs, K. Norrman, Water and oxygen induced degradation of small molecule organic solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 95 (2011) 1268–1277. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.01.001>.
- [165] J. Subbiah, P.M. Beaujuge, K.R. Choudhury, S. Ellinger, J.R. Reynolds, F. So, Combined effects of MoO<sub>3</sub> interlayer and PC70BM on polymer photovoltaic device performance, Org. Electron. 11

- (2010) 955–958. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.orgel.2010.02.006>.
- [166] R. Ji, J. Cheng, X. Yang, J. Yu, L. Li, Enhanced charge carrier transport in spray-cast organic solar cells using solution processed MoO<sub>3</sub> micro arrays, *RSC Adv.* 7 (2017) 3059–3065. <https://doi.org/10.1039/C6RA27647D>.

## Anexo A - Caracterização da suspensão de MoO<sub>3</sub> NPs feita pelo Grupo FOTONANOBIO

Espectro de alta resolução XPS da região da energia de ligação do Mo 3d das nanopartículas de MoO<sub>3</sub> depositadas por drop cast.

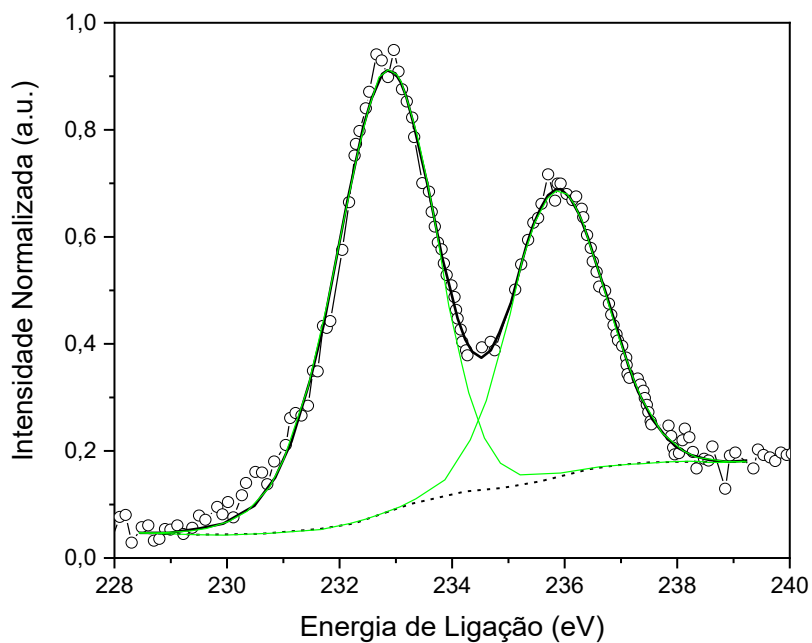
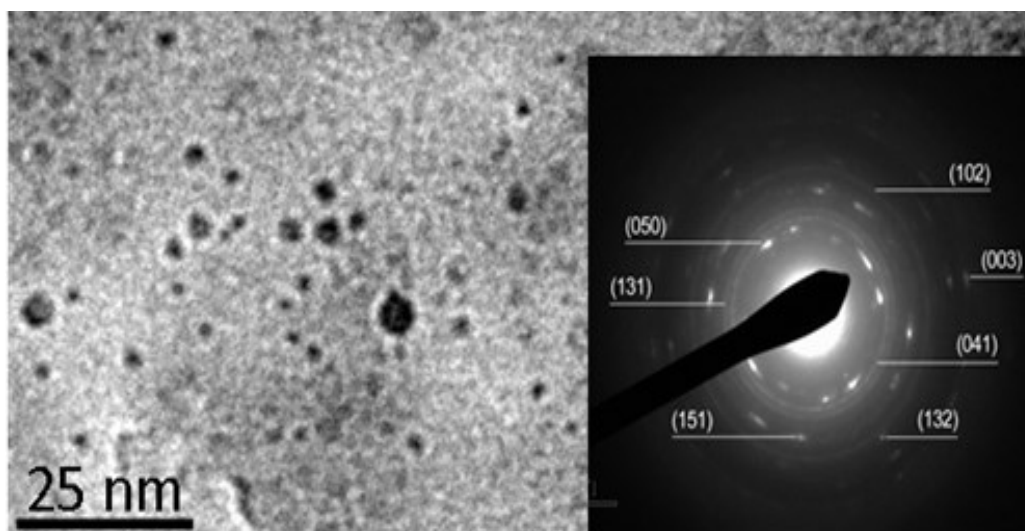
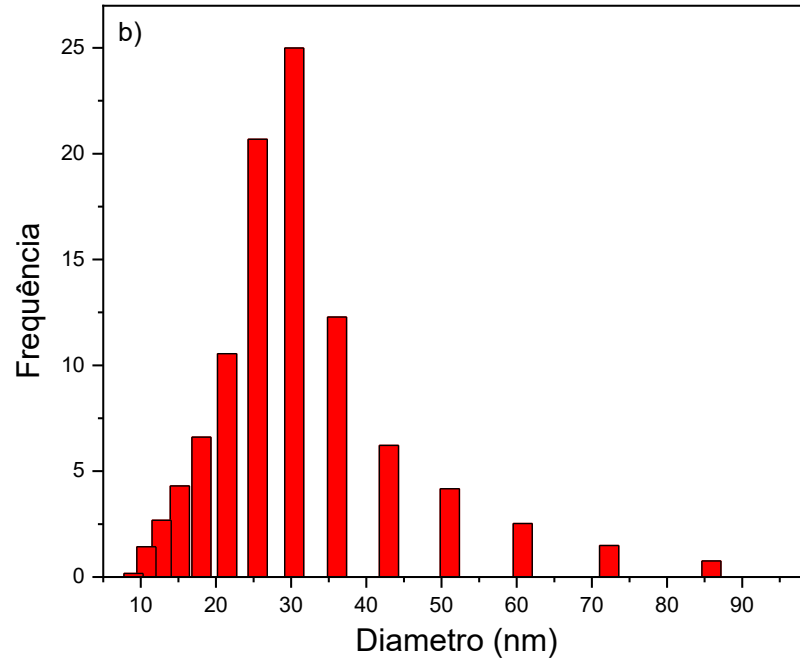


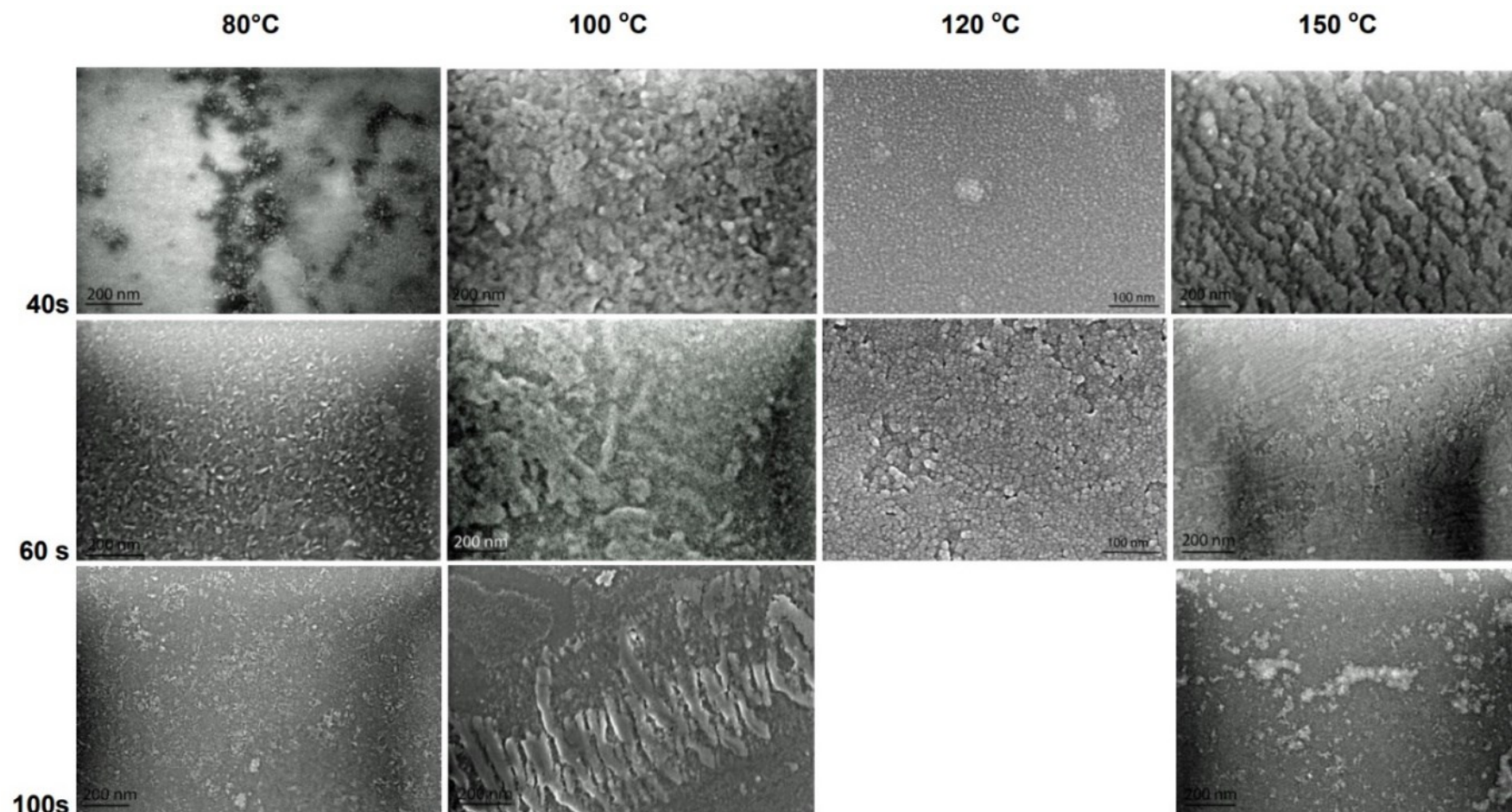
Imagem de TEM e padrão SAED das nanopartículas de MoO<sub>3</sub>.



**Distribuição de tamanho via DLS das nanopartículas de MoO<sub>3</sub>.**

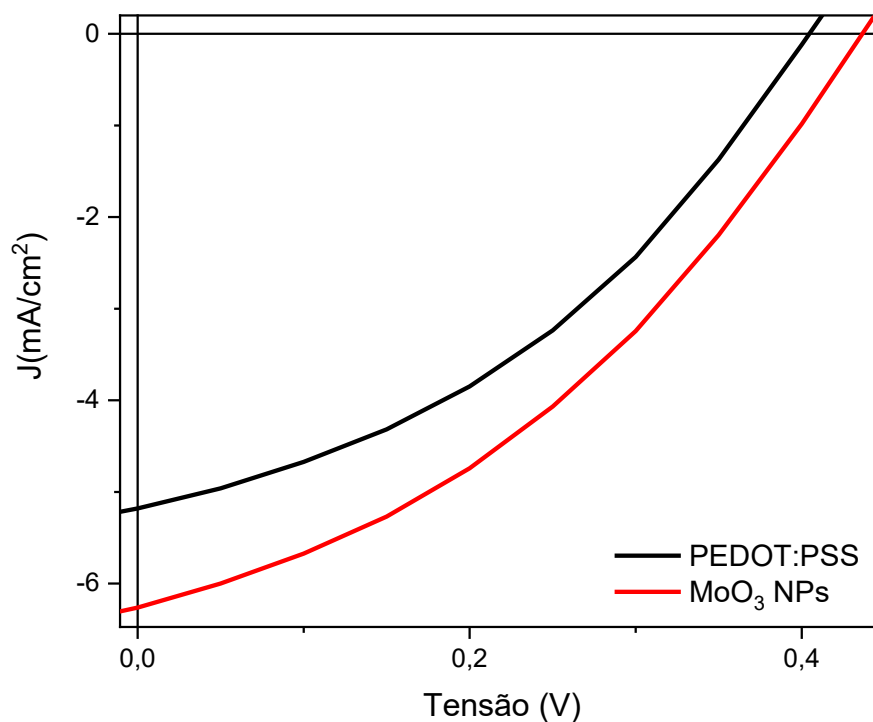
### Anexo B - Imagens de MEV dos filmes finos de $\text{MoO}_3$ NPs processados por deposição ultrassônica

Imagens de MEV dos filmes de nanopartículas de  $\text{MoO}_3$  obtidos por deposição ultrassônica com tempos de deposição de 40, 60 e 100s com os substratos aquecidos a 80, 100, 120 e 150 °C.



### Anexo C – Caracterização de células com MoO<sub>3</sub> NPs e PDIC5

Curva JxV de células com a geometria (ITO/\*/PTB7-Th:PDIC5/Ca/Al) onde \* é a camada HTL com PEDOT:PSS ou a HIL com MoO<sub>3</sub> NPs.



Parâmetros fotovoltaicos obtidos das curvas JxV das células com geometria (ITO/\*/PTB7-Th:PDIC5/Ca/Al).

*	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	η (%)
<b>PEDOT:PSS</b>	0,4	5,18	38,6	0,81
<b>MoO<sub>3</sub> NPs</b>	0,44	6,26	37,2	1,02