

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**TAINÃ REGES CASAGRANDE**

**ANÁLISES DE FILMES FINOS POR POWER SPECTRUM DENSITY E  
ESPECTROSCOPIA DE FORÇA POR AFM**

**CURITIBA**

**2023**

**TAINÃ REGES CASAGRANDE**

**ANÁLISES DE FILMES FINOS POR POWER SPECTRUM DENSITY E  
ESPECTROSCOPIA DE FORÇA POR AFM**

**Analyses of thin films by power spectrum density and force spectroscopy by AFM**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Física do Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia (PPGFA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Andreia Gerniski Macedo

Coorientador: Indrani Coondoo

**CURITIBA**

**2023**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



TAINA REGES CASAGRANDE

**ANÁLISES DE FILMES FINOS POR POWER SPECTRUM DENSITY E ESPECTROSCOPIA DE FORÇA  
POR AFM**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Física da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Física .

Data de aprovação: 03 de Agosto de 2023

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

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

Dr. Jose Aduino Da Cruz, Doutorado - Universidade Estadual de Maringá (Uem)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 03/08/2023.

Dedico este trabalho à minha  
família, com um carinho especial para a  
Naiara.

## **AGRADECIMENTOS**

Certamente, estas palavras não serão suficientes para expressar minha gratidão a todas as pessoas e instituições que contribuíram verdadeiramente comigo. Desde já, peço desculpas àqueles que não estão mencionados aqui, mas saibam que estão presentes em meus pensamentos e minha gratidão.

Agradeço à minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Andreia Gerniski Macedo, pela sabedoria com que me guiou nesta trajetória. Agradeço também à minha coorientadora, Prof.<sup>a</sup> Indrani Condo, pelo seu apoio e contribuição.

Gostaria de deixar registrado o meu reconhecimento à minha família, pois sem o apoio deles, seria extremamente difícil vencer este desafio. Em especial, agradeço à Naiara e à Pepita por estarem ao meu lado durante todo o percurso.

Enfim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização desta pesquisa, meu sincero agradecimento. Quero expressar minha gratidão à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), NANOTECNEO, Programa de Pós Graduação em Física e Astronomia (PPGFA), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Equinor e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, 440078/2019-9).

Com imensa gratidão.

## RESUMO

Neste trabalho, filmes finos orgânicos foram produzidos usando uma mistura contendo a molécula dicetopirrolpirrol (DPP) e perileno diimida (PDI), denominada PDI-DPP-PDI, e o polímero poli [[4,8-bis [5-(2-etilhexil) -2-tienil] benzo [1, 2-b:4,5-b'] ditiofeno-2,6-diil] [2-(2-etil-1-oxohexil) tieno[3,4-b] tiofenediil] ] (PBDTTT-CT). Esses materiais possuem espectros de absorção complementares, sendo uma característica essencial para captação de energia em células solares orgânicas (OSCs). No entanto, as imagens AFM apontaram a presença de domínios PDI-DPP-PDI isolados ao longo da superfície dos filmes, característica que impacta negativamente o desempenho desta blenda em OSCs. Portanto, para melhorar a homogeneização do aceitador ao longo do filme, o tratamento feito pós-deposição, *solvent vapor annealing* (SVA) foi feito sobre os filmes em atmosfera saturada como vapor de solventes orgânicos comuns (clorobenzeno) por 3-10 minutos. Este procedimento alterou as propriedades morfológicas da camada ativa PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI. Além disso, análises feitas por densidade de espectro de potência (PDS) das imagens adquiridas de filmes tratados com SVA indicaram que na região de maiores frequências, em toda a escala de comprimento em torno de 100 nm, aparece uma região fractal adicional com  $D_s$  de 0,95, indicando regiões com planarização da superfície, possivelmente relacionada com mudanças na conformação PDI-DPP-PDI após tratamento com SVA. Isso indica a melhora no empacotamento molecular, característica não observada no filme sem tratamento. As análises por espectroscopia de curva de força apontaram aumento da força de adesão e da energia de adesão nos filmes de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI tratados com SVA. Esta propriedade melhora a interação da interface com os eletrodos superiores, refletindo em uma melhor extração de carga no dispositivo fotovoltaico.

Palavras-chave: PDI-DPP-PDI; morfologia; PSD; AFM.

## ABSTRACT

In this work, thin films were produced using a mixture of diketopyrrolopyrrole (DPP) and perylene diimide (PDI) based molecule, denoted as PDI-DPP-PDI, and 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). These materials have complementary absorption spectra, being an essential feature for energy collecting in organic solar cells (OSCs). However, AFM images pointed to the presence of isolated and microsized PDI-DPP-PDI domains along the surface of the films, a feature that negatively impacts the performance of this blend in OSCs. Therefore, to improve the homogenization of the acceptor along the film, a post-deposition treatment, denoted as solvent vapor annealing (SVA), was performed in a saturated atmosphere containing vapor of common organic solvents (chlorobenzene) for 3-10 minutes. This procedure changed morphology properties PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI active layer. Moreover, analyses carried out by power spectrum density (PSD) of images acquired from SVA treated film indicated that in the region of larger frequencies, across the length scale around 100 nm, it appears an additional fractal region with  $D_s$  of 0.95, indicating a flattened region, possibly related with changes in the PDI-DPP-PDI conformation after SVA treatment. This indicates an improvement in the molecular packing, a feature not observed in the as cast film. The analyses by force curve spectroscopy pointed out increased adhesion force and adhesion energy in SVA-treated PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI films; this feature enhances the interface interaction with the top electrodes, reflecting in improved charge extraction in the photovoltaic device.

Keywords: PDI-DPP-PDI; morphology; PSD; AFM.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Aplicações de moléculas e polímeros condutores.....	24
Figura 2– Estrutura da molécula aceitadora PDI-DPP-PDI .....	25
Figura 3 – Efeito do SVA nos espectros de absorção, curvas JxV e morfologia de filmes finos contendo a molécula PDI-DPP-PDI, utilizando vários tipos de solvente.27	
Figura 4 – Soluções de polímeros conjugados e um diagrama representando o processamento em filmes para dispositivos optoelectrónicos.....	28
Figura 5 – Diagrama esquemático do funcionamento do AFM .....	29
Figura 7 – Imagens de AFM adquiradas da superfície de filmes de poli(metilsiloxano)contendo um padrão espiral e o padrão 2D-FFT correspondente. As barras de escala são 3 $\mu\text{m}$ para as imagens de morfologia e 3 $\text{nm}^{-1}$ para o padrão 2D-FFT. Adaptado de [23] .....	31
Figura 7 – a) Imagem de AFM adquirida de filme do copolímero <i>poly(styrene-<i>b</i>-isobutylene-<i>b</i>-styrene)</i> , inset: o padrão de 2D-FFT e b) Curva de PSD obtida do perfil de seção transversal do padrão de 2D-FFT. Adaptado de[25]......	32
Figura 8 – Diagrama esquemático do AFM para aquisição da curva FD, Adaptado de[23]. [31]......	34
Figura 9 – Estrutura química do polímero PBDTTT-CT e da molécula PDI-DPP-PDI .....	37
Figura 10 – Imagens da suspensão e filmes de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI e do processo de deposição por spi-coating .....	39
Figura 11 – Arranjo experimental para o tratamento SVA .....	39
Figura 12 – Microscópio de AFM utilizado nesta dissertação .....	40
Figura 13 – Espectros de absorbância normalizados obtidos da a) molécula de PDI-DPP-PDI e b) PBDTTT-CT em solução e filme fino (as cast e após SVA) .....	42
Figura 15 – Espectros de absorbância adquiridos dos filmes de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI, sendo as cast (linha vermelha) e após SVA durante 10 minutos em vapor de CB (linha preta)......	43
Figura 16 – Níveis de energia HOMO e LUMO do material doador PBDTTT-CT e do material aceitador PDI-DPP-PDI. ....	44
Figura 17 – Imagens de topografia 3D adquiridas dos filmes de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI a) as cast e b) tratado com SVA. Área 2.5 x 2.5 $\mu\text{m}^2$ .....	45
Figura 18 – Curvas PSD adquiridas dos filmes de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI as cast e tratado com SVA. As linhas verdes são ajustes teóricos de funções lineares. ....	46
Figura 19 – Curvas de força adquiridas dos filmes de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI as cast (linhas pretas) e tratadas com SVA (linhas vermelhas). ....	47



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Inclinações das curvas PSD e valores de Ds calculados. ....	46
--	----

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.....	30
Equação 2.....	32
Equação 3.....	32

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**2D-FFT: Two dimensional fast fourier transform " Transformada rápida de fourierbidimensional", 32**

**AFM: Atomic Force Microscopy, 13, 14, 17, 18, 23, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 39, 40, 41, 44, 47, 49, 50, 55**

**CB: Clorobenzeno, 26, 37, 38, 41, 43**

**CF: Clorofórmio, 41**

**DPP: Ditiienopirrol, 17, 18, 23, 25, 37, 39, 41, 42, 43, 44, 48, 49, 50, 53**

**Ds: Dimensão fractal de similaridade, 17, 18, 45,**

**46Fa: Força de adesão, 35**

**FD: Força-distância, 33, 34, 35**

**FF: Fill factor "fator de preenchimento", 26, 48, 49**

**FFT: Fast fourier transform " Transformada Rápida de Fourier", 30, 31, 32, 54**

**HOMO: Highest occupied molecular orbital "orbital molecular mais alto ocupado", 44,48**

**Jsc: Short-circuit current density "densidade de corrente em curto-circuito", 26, 48, 50**  
**LED: Light emitting diode, 24**

**LUMO: Lowest unoccupied molecular orbital "Orbital molecular mais baixodesocupado", 44, 48**

**OLED: Organic light emitting diode,**

**OPV: Organic photovoltaics, 26**

**PBDTTT-CT: Poly[(4,8-bis(2-ethylhexyloxy)benzo[1,2-b; 4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)-alt-(2,5-thiophenediyl) (6,7-bis(2-ethylhexyl)4,7-di(2-thienyl)-2,3-dihydro-1H-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione-6,7-diyl)], 17, 18, 29, 33, 36, 37, 38, 39, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 49, 50**

**PCE: Power conversion efficiency "Eficiência de Conversão de Energia", 48**  
**PDI: Diimida de perileno, 25**

**PDI-DPP-PDI: Poly(diketopyrrolopyrrole-dithienylthieno[3,2-b]thiophene-diketopyrrolopyrrole), 17, 18, 23, 25, 26, 27, 29, 33, 36, 37, 38, 39, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 48, 49, 50, 53**

**PSD: Power spectrum density, 17, 18, 23, 31, 32, 33, 40, 44, 45, 46**

**SVA: Vapores de solventes, 17, 18, 23, 26, 27, 29, 36, 38, 39, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 52**

**TFT: Thin-film transistor, 24**

**THF: Tetrahidrofurano, 26,**

**41**

**UV-vis: Ultravioleta-visível,**

**40Wd: Dissipação de**

**energia, 35**

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
<b>1.1</b>	<b>- Materiais Semicondutores Conjugados.....</b>	<b>11</b>
<b>1.2</b>	<b>- Solvent vapor annealing (SVA).....</b>	<b>14</b>
<b>1.3</b>	<b>- Célula solar orgânica (OSCs) .....</b>	<b>15</b>
<b>1.4</b>	<b>- Microscopia de força atômica (AFM) .....</b>	<b>17</b>
<b>1.4.1</b>	<b>- Power spectrum density .....</b>	<b>18</b>
<b>1.4.2</b>	<b>- Curvas de força no AFM .....</b>	<b>21</b>
<b>2.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS:.....</b>	<b>25</b>
<b>2.1</b>	<b>- Materiais .....</b>	<b>25</b>
<b>2.2</b>	<b>- Métodos de produção de filmes finos .....</b>	<b>26</b>
<b>2.3</b>	<b>- Espectroscopia UV-Vis .....</b>	<b>27</b>
<b>2.4</b>	<b>- Medidas de AFM .....</b>	<b>28</b>
<b>2.5</b>	<b>- Espectroscopia UV-Vis .....</b>	<b>28</b>
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>29</b>
<b>4.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>37</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>39</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Muitos avanços têm sido reportados sobre novas moléculas para uso em eletrônica orgânica, com propriedades interessantes tais como amplo espectro de absorção da luz, capacidade de converter e/ou armazenar energia, maior estabilidade em atmosfera ambiente, versatilidade nos grupos funcionais que atribuem solubilidade seletiva para uso com solventes menos tóxicos, entre outros. Neste grupo de materiais, moléculas contendo unidades de dicetopirrol, tiofeno e perileno apresentam propriedades adequadas para aplicações como doadores ou aceitadores em fotovoltaicos orgânicos. No entanto, devido ao caráter planar, estas moléculas apresentam a tendência a formar agregados isolados quando processadas em filmes finos junto com polímeros conjugados. Para contornar esta limitação, o tratamento pós-deposição identificado como exposição a vapores de solventes (SVA) tem sido empregado, neste procedimento o filme é exposto a uma atmosfera saturada com vapor de solvente orgânico que altera a morfologia do filme. Resultados recentes têm apontado que este procedimento impacta positivamente na resposta de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, com aumento significativo de eficiência de conversão de energia. Neste projeto, filmes finos contendo a molécula PDI-DPP-PDI serão tratados com SVA e caracterizados por *Atomic Force Microscopy* (AFM) utilizando os recursos de *power spectrum density* (PSD) e espectroscopia de força.

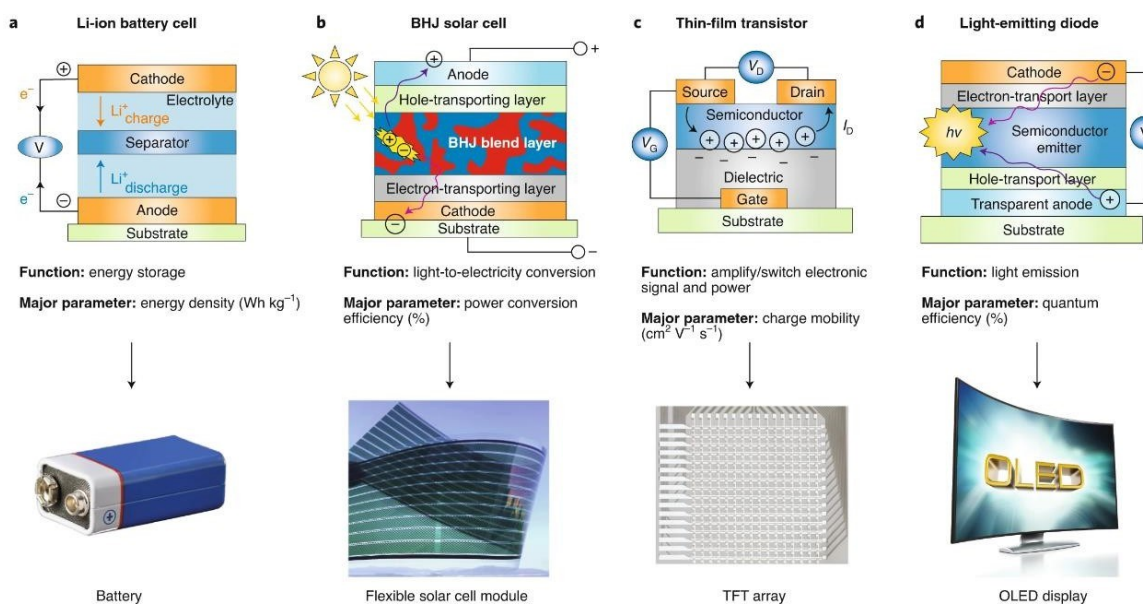
### 1.1 - Materiais Semicondutores Conjugados

Em 1976 Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa e Alan J. Heeger lideraram um grupo de pesquisadores na descoberta de propriedades condutoras em polímeros. Essa descoberta abriu caminho para um novo campo de pesquisa que se estende às áreas de Química e Física da Matéria Condensada. Como reconhecimento pelo trabalho inovador, os autores receberam o Prêmio Nobel de Química em 2000 [1]:[2]. Materiais conjugados são compostos orgânicos que possuem um sistema de ligações duplas alternadas com ligações simples, formando um conjunto de orbitais moleculares deslocalizados. Esses materiais possuem interessantes propriedades óticas e elétricas, tais como absorção e emissão de luz em uma ampla faixa de comprimentos de onda, além da propriedade de condução de eletricidade [3] [4] [5].

Para produção de dispositivos funcionais utilizando polímeros conjugados, é essencial entender como a estrutura molecular, morfologia, microestrutura e o mecanismo de transporte de carga interagem. Estes fatores desempenham um papel importante nas características citadas no paragrafo anterior. A compreensão profunda dessa relação estrutura-função é necessária para o desenvolvimento de materiais avançados e dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos e fotovoltaicos [6].

Os materiais conjugados têm uma variedade de aplicações em dispositivos eletrônicos e ópticos, como diodos emissores de luz (LEDs), células solares, transistores e displays. As células solares orgânicas, por sua vez, utilizam materiais conjugados como o fulereno e o polímero de tiofeno para absorver a luz e gerar corrente elétrica, como aparece mostrado na Figura 01, abaixo mostra alguns exemplos de aplicações de polímeros conjugados: a) bateria de íons de lítio, b) célula solar, c) transistor de filme fino (TFT) e d) diodo emissor de Luz (OLED) [7].

Figura 1 – Aplicações de moléculas e polímeros condutores.

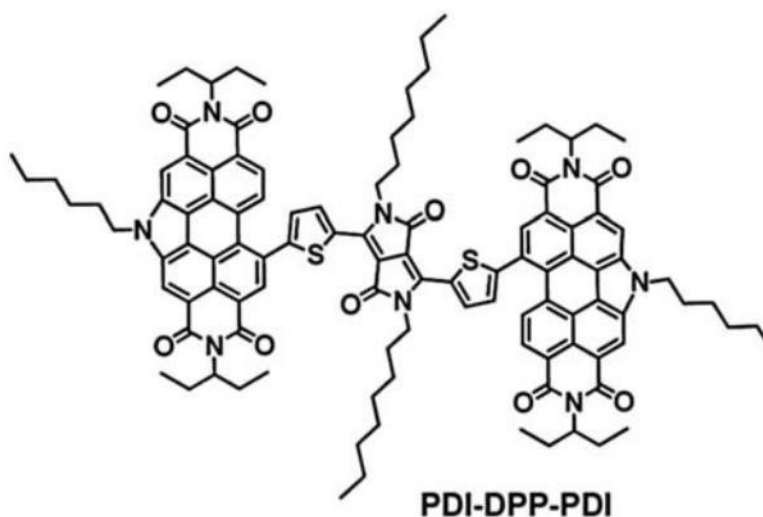


Fonte: Guo, 2020.

A molécula PDI-DPP-PDI, cuja estrutura química como mostrada na figura 2 é um exemplo de um composto orgânico conjugado amplamente utilizado em materiais eletrônicos e ópticos, especialmente em dispositivos solares orgânicos. PDI-

DPP-PDI é a abreviação de "perylene diimida-dithienopyrrole-perylene diimide", onde os grupos de diimida de perileno (PDI) estão ligados por uma unidade de ditiienopirrol (DPP) [8].

Figura 23 – Estrutura da molécula aceitadora PDI-DPP-PDI



Fonte: S. McAfree, 2017 [8]

A estrutura conjugada da molécula PDI-DPP-PDI permite que ela tenha propriedades interessantes para aplicações eletrônicas e fotovoltaicas. Em particular, um DPP confere maior absorção de luz em comprimentos de onda mais longos, enquanto as unidades de PDI conferem estabilidade e condutividade eletrônica. Além disso, a estrutura de PDI-DPP-PDI apresenta um gap de energia ideal para a absorção de luz solar e geração de corrente elétrica em células solares orgânicas [8] [9]. Portanto, a molécula PDI-DPP-PDI é frequentemente utilizada como um material ativo em camadas ativas de células solares orgânicas, onde a molécula é misturada em uma matriz polimérica. Nesse caso, a matriz polimérica atua como material ativo, que após a absorção dos photons de luz, ocorre a criação do par elétron-buraco (exciton) que migra até a interface molécula: polímero, onde ocorre a dissociação deste par, sendo o elétron transferido para a molécula e, posteriormente, coletado pelo eletrodo superior do dispositivo. Por isso, a molécula deve estar uniformemente distribuída na matrix polimerica, para favorecer essa dissociação e transferência de carga [8] [9].

Em resumo, a molécula PDI-DPP-PDI é um exemplo de um composto orgânico conjugado amplamente utilizado em materiais eletrônicos e ópticos, especialmente em células orgânicas solares. A estrutura conjugada da molécula confere propriedades interessantes para aplicações em dispositivos eletrônicos e fotovoltaicos, tornando-se um campo de pesquisa importante em química, física e engenharia de materiais.

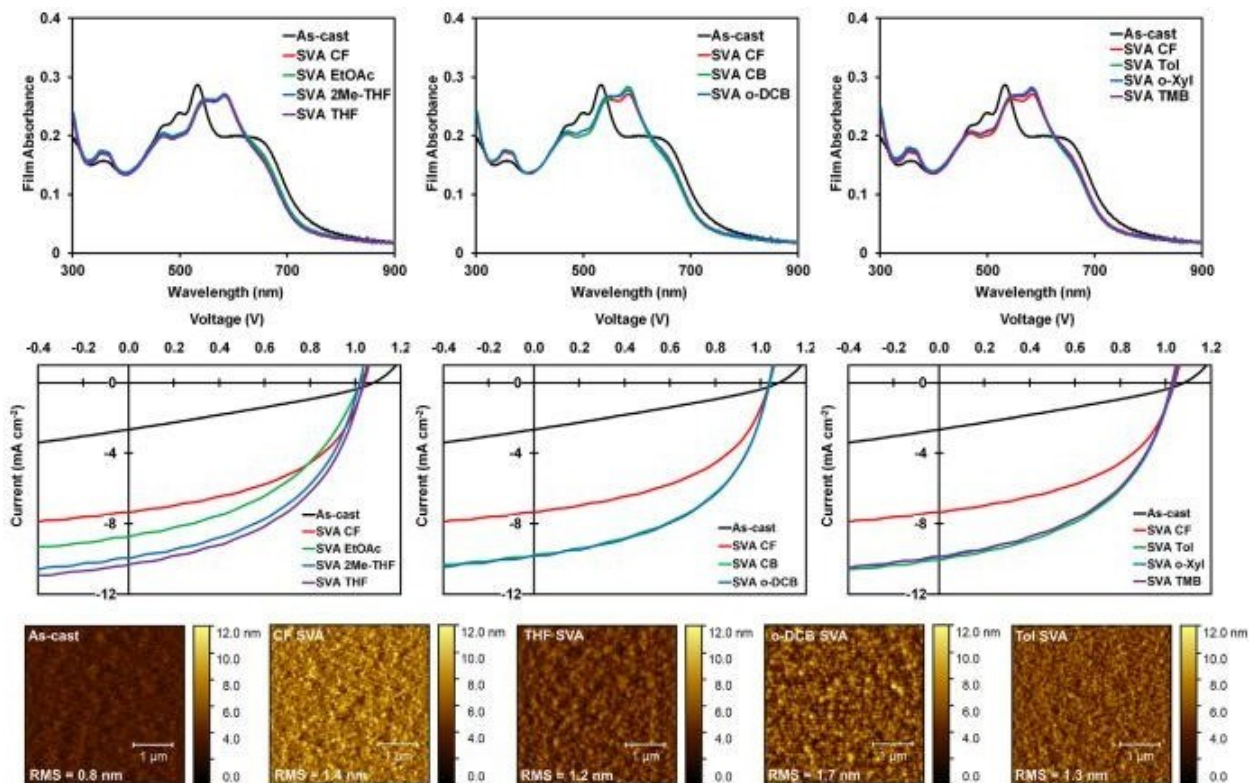
## 1.2 - Solvent Vapor Annealing (SVA)

O *Solvent Vapor Annealing* (SVA) é uma técnica utilizada para melhorar a morfologia e adesão de revestimentos em superfícies, por meio da utilização de solventes na fase de vapor. Esta técnica tem sido amplamente empregada para tratamento de superfícies de filmes finos [8] [10].

O processo de SVA consiste em expor os filmes ao vapor do solvente, normalmente em um recipiente com atmosfera controlada. O SVA é uma técnica não abrasiva e não danifica a superfície tratada. Além disso, essa técnica tem a capacidade de alterar a morfologia da superfície de contato, promovendo maior adesão entre a superfície e o revestimento [10].

No caso de materiais conjugados, o SVA é um tratamento pós-deposição do filme polimérico, com o objetivo de provocar alterações morfológicas que podem contribuir para o aumento da resposta das Organic Photovoltaics (OPVs) [8]. O efeito do tipo de solvente e o tempo de SVA têm sido extensivamente estudados[11]–[14]. Por exemplo, solventes etéreos, clorados e aromáticos com valores distintos de pressão de vapor foram testados no tratamento SVA aplicado na mistura de camada ativa TTFQx-T1:PDI-DPP-PDI. Os autores mostraram que solventes com maior pressão de vapor requerem tempos mais longos de SVA para impactar positivamente a foto-resposta. Os resultados mais promissores em termos de ganho nos parâmetros Fill Factor (FF) e Short-circuit current density ( $J_{sc}$ ) FF e  $J_{sc}$  foram obtidos com os solventes tetrahidrofurano (THF) e clorobenzeno (CB), Figura 4.

Figura 4 – Efeito do SVA nos espectros de absorção, curvas JxV e morfologia de filmes finos contendo a molécula PDI-DPP-PDI, utilizando vários tipos de solvente.



Fonte: McAfee S., 2018 [11]

Portanto, o solvente e tempo de exposição são parâmetros a serem observados no SVA [15]. Entre os solventes que podem ser utilizados cita-se os solventes halogenados ou aromáticos, como clorobenzeno, tolueno e clorofórmio [6]. Em resumo, o SVA é um método eficaz para melhorar a interface molécula: polímero, especialmente em filmes finos, sendo um método rápido, de baixo custo e não abrasivo, que pode contribuir para o aumento da eficiência de células solares orgânicas [6].

### 1.3 – Célula solar orgânica (OSCs)

As OSCs (do Inglês *Organic Solar Cells*) são uma tecnologia emergente de fontes de energia renovável que utiliza polímeros conjugados para converter a luz



solar em eletricidade. Diferentemente das células solares convencionais de silício, as OSCs contêm em sua estrutura alguns polímeros, moléculas e outros compostos orgânicos ou inorgânicos[5] [16]. Uma das principais vantagens das OSCs é a flexibilidade e, portanto, podem ser produzidas em superfícies não planas e em grandes áreas. Além disso, os materiais orgânicos são mais leves e são produzidos por processos com menor custo, quando comparados com os materiais inorgânicos utilizados em células solares convencionais [17]. Os polímeros conjugados são processados a partir de soluções, conforme ilustrado na Figura 5, sobre substratos rígidos ou flexíveis [18].

Figura 5 – Soluções de polímeros conjugados e um diagrama representando o processamento em filmes para dispositivos optoeletrônicos.



Fonte: Heeger J., 2010 [04]

No entanto, as OSCs ainda estão em fase de desenvolvimento e têm eficiências de conversão de energia mais baixas do que as células solares convencionais. Também são mais suscetíveis a degradação, o que pode limitar sua vida útil [17]. As OSCs têm potencial para serem utilizadas em uma ampla gama de aplicações, desde carregadores de dispositivos móveis até a geração de energia em larga escala. Com o avanço da tecnologia, espera-se que as OSCs possam se tornar uma fonte de energia solar mais acessível e sustentável no futuro [16] [17].

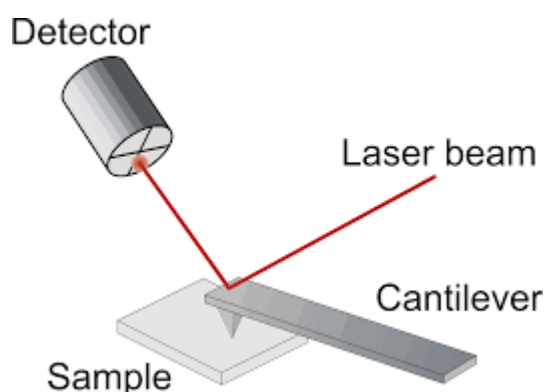
Neste trabalho, o tema de pesquisa foi direcionado para a caracterização das propriedades morfológicas do filme D:A composto pelo polímero PBDTTT-CT e da molécula aceitadora PDI-DPP-PDI exposto ao tratamento de SVA. A principal técnica de análise é o AFM, conforme descrito a seguir.

#### 1.4 – Microscopia de força atômica (AFM)

A Microscopia de Força Atômica é uma técnica multifuncional que permite a obtenção de imagens de superfícies em escala nanométrica, com informações em 2D e 3D, sendo amplamente utilizada para analisar superfícies de diversos materiais, tais como metais, polímeros, cerâmicas, semicondutores e materiais biológicos [19].

A AFM consiste em uma ponta, geralmente composta de  $\text{SiN}_3$  com raio de 10 nm, posicionada próxima à superfície do material a ser analisado. Essa ponta é suspensa por um cantilever (suporte), um dispositivo que se move para cima e para baixo à medida que a ponta interage com a superfície, Figura 6. Um laser posicionado acima do cantilever permite monitorar o movimento, sendo direcionado para um fotodiodo. Estes sensores monitoram a força necessária para manter a ponta em uma determinada distância da superfície, permitindo a obtenção de imagens tridimensionais da superfície. [19]

Figura 6 – Diagrama esquemático de funcionamento do AFM



Uma das principais vantagens da AFM em relação as outras técnicas de microscopia é a capacidade de gerar imagens tridimensionais de alta resolução. Isso possibilita a visualização de detalhes na superfície do material, como átomos ou

defeitos na sua estrutura cristalina. Além disso, o AFM pode medir as propriedades mecânicas do material, como dureza e elasticidade, o que é útil em diversas aplicações, incluindo no desenvolvimento de materiais industriais. Este equipamento tem ampla aplicação em áreas como nanotecnologia, biologia e física de materiais. Na nanotecnologia, a AFM é utilizada para analisar materiais em escala nanométrica. [19] [20]

Em resumo, a Microscopia de Força Atômica é uma técnica poderosa e versátil para análise de superfícies em escala nanométrica. Com capacidade de gerar imagens tridimensionais de alta resolução e medir propriedades mecânicas do material, como força de adesão, módulo de elasticidade, rugosidade superficial entre outras, o AFM desempenha um papel fundamental em diversas áreas de pesquisa e desenvolvimento de materiais. [21]

#### 1.4.1 – Densidade do espectro de potencia (PSD)

Métodos de Fourier são recursos amplamente utilizados para análise de imagens de AFM, pois cada imagem pode ser matematicamente representada pela superposição de ondas senoidais de amplitude e comprimento de onda variável usando o método de *2D Fast Fourier Transform (2D-FFT)*. Em algumas situações, o padrão 2D pode ser útil analiticamente, por exemplo, ao destacar periodicidades, simetrias ou variações de escala de segregação que se mostram desafiadoras de reconhecer nas imagens capturadas no espaço real. Esses padrões, que são revelados através da aplicação de técnicas como a Transformada Rápida de Fourier em 2D (2D-FFT), constituem o conjunto completo de estruturas presentes na imagem, conhecido como "ensemble".

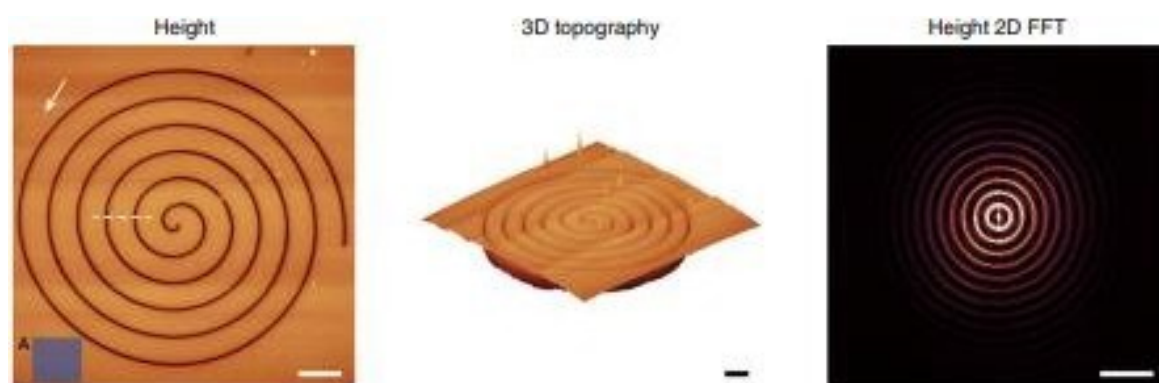
Devido a informações gerada nas imagens de AFM, a função 2D-FFT é adotada para o processamento da imagem, conforme apresentado na equação 1[22]:

$$F_{f_x f_y} = \int_{L_x L_y} Z(x, y) e^{-i2\pi(f_x x + f_y y)} dx dy \quad \text{2D - FFT} \quad \text{eq. 1}$$

Onde  $F(f_x, f_y)$  é um valor pontual do espectro 2D,  $z(x, y)$  é a amostra com coordenadas  $(x, y)$ ,  $f_x$  e  $f_y$  são as dimensões da imagem (expressas em termos de

número de amostras). Os elementos complexos representam pares de funções seno e cosseno das frequências e fases usadas na correlação. A Figura 7 apresenta um exemplo de imagem de AFM adquirida de filmes finos de Polidimetilsiloxano contendo um padrão espiral, a função 2D-FFT resulta em um padrão de círculos concêntricos, que neste trabalho, foi utilizado para monitorar a qualidade da ponta utilizada no processo de aquisição da imagem, bem como evidenciar distorções, rugosidade e presença de artefatos.

Figura 7 – Imagens de AFM adquiridas da superfície de filmes de poli(metilsiloxane) contendo um padrão espiral e o padrão 2D-FFT correspondente. As barras de escala são 3  $\mu\text{m}$  para as imagens de morfologia e 3  $\text{mm}^{-1}$  para o padrão 2D-FFT. Adaptado de [23].

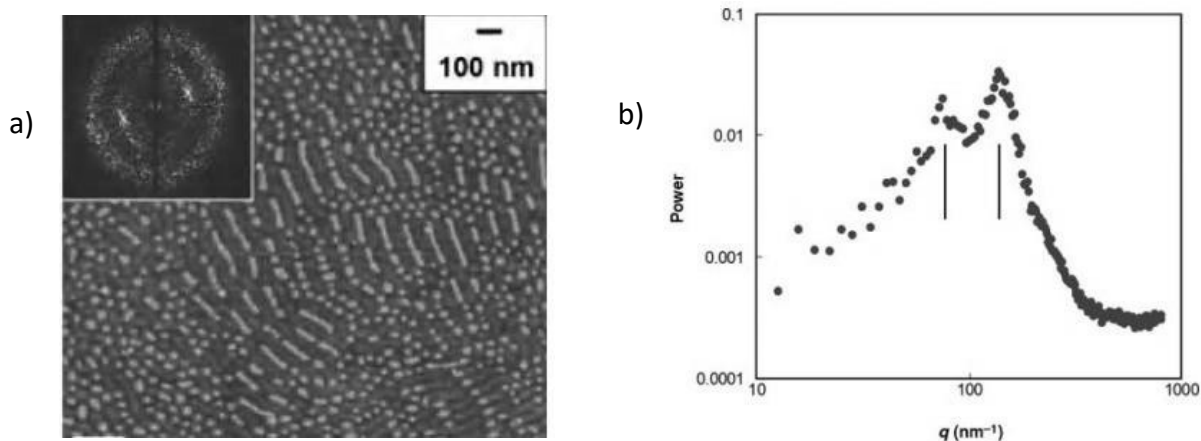


Ainda, os padrões de 2D-FFT são usados para gerar funções de *Power Spectrum Density* (PSD)[24], que em geral, a curva de PSD descreve como a potência de um sinal no espaço ou tempo está distribuído em termos de frequência espacial ou temporal. O termo “power” refere-se ao quadrado de qualquer sinal, então, neste caso é a amplitude elevada ao quadrado de cada onda senoidal que compõe a transformada de Fourier da imagem de AFM, em função da frequência espacial ou número de onda ( $q=2\pi/\lambda$ ), onde  $\lambda$  é o comprimento de onda relacionado com qualquer periodicidade presente na superfície. Então, as curvas de PSD são apresentadas em termos do inverso do comprimento de onda, geralmente em escala log-log.

A figura 7a apresenta imagem de AFM de um copolímero e o padrão gerado por 2D-FFT, o filme apresenta uma separação de fase bem evidente, de forma que o padrão de 2D-FFT é composto por dois círculos concêntricos que refletem duas

escalas de comprimento decorrentes da presença de estruturas alongadas com eixo paralelo ou perpendicular à superfície. A Figura 8b apresenta a curva de PSD que corresponde ao perfil de seção transversal do padrão de 2D-FFT, fornecendo informações estatísticas sobre as dimensões presentes na superfície. Para superfícies periódicas, a curva  $\log(PSD) - \log(f)$  apresenta picos, a frequência dos picos é inversamente relacionada ao comprimento de onda real das estruturas presentes na superfície.

Figura 8 – a) Imagem de AFM adquirida de filme do copolímero *poly(styrene-*b*-isobutylene-*b*-styrene)*, inset: o padrão de 2D-FFT e b) Curva de PSD obtida do perfil de seção transversal do padrão de 2D-FFT. Adaptado de [25].



Para superfícies com rugosidade randômica mas com características comuns, a curva  $\log(PSD) - \log(f)$  apresenta regiões com inclinação constante, o que indica que a função  $F(i,k)$  varia de maneira constante. Este regime com taxa de variação constante é característico de superfícies fractais. A definição primária de superfície fractal mostra que a redução da escala de comprimento leva ao aumento da área total da superfície, conforme apresentado na equação 2[26]:

$$A \approx A_0 l^{-(D_S-2)} \quad \text{eq. 2}$$

Onde  $A$  é a área,  $A_0$  é uma constante,  $l$  é a escala de comprimento e  $D_S$  é a dimensão fractal. O fator  $D_S$  está relacionado com a inclinação, Figura 7 (b) da curva PSD por:

$$D_S = 0.5(7 - Q) \quad \text{eq. 3}$$

Cui et al. [26] estudou filmes de poli(pirrol)/PSS produzidos por eletrodeposição com parâmetros variáveis, as curvas de PSD indicaram dois comportamentos lineares e uma região plana em altas frequências, sendo atribuída à presença de estruturas com escala de comprimento menor que 50 nm com pouca variação nos valores de  $F(i,k)$ . As duas regiões lineares revelam a presença de dois regimes fractais nos filmes com valores de  $b$  da ordem de 2 e 3, que correspondem a valores de  $D_s$  da ordem de  $\sim 2.5$  e  $\sim 2.$ , atribuídos à rugosidade total da superfície e à presença de “grãos” isolados. Esta metodologia tem sido usada extensivamente na análise de superfícies de materiais orgânicos usados em diversas aplicações tecnológicas [27].

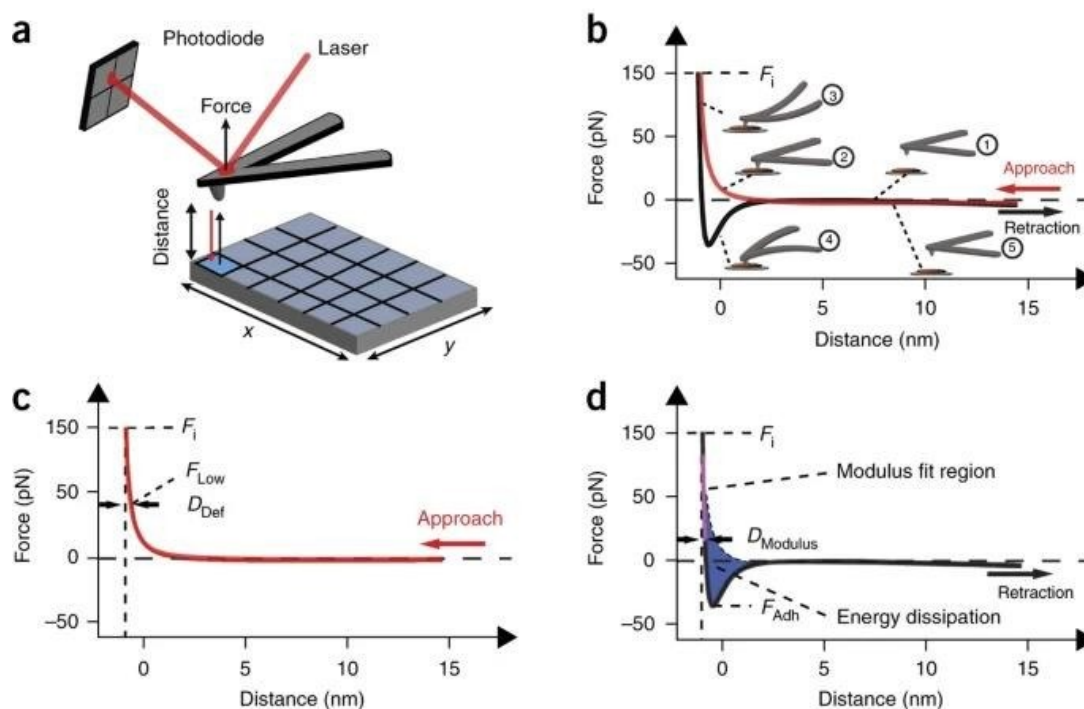
No contexto dos materiais conjugados, tais como os filmes de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI, a análise da PSD é uma ferramenta útil e complementar para entender as propriedades fractais da superfície desses materiais. A caracterização da rugosidade da superfície dos polímeros conjugados é de grande importância, pois influencia diretamente a eficiência de conversão elétrica desses dispositivos. A análise da PSD permite a quantificação da dimensão fractal ou das dimensões fractais da amostra, fornecendo informações essenciais para o aprimoramento dos processos de fabricação e otimização da eficiência das células solares flexíveis [20].

A análise da PSD de imagens AFM de filmes finos é realizada nas regiões lineares, ou seja, que possuem características semelhantes. Esse gráfico ilustra a densidade espectral de potência constante em frequência. A inclinação dessa região representa uma característica significativa nos perfis PSD, descrevendo modelos fractais. A presença de duas ou mais regiões de inclinação no gráfico PSD pode indicar a coexistência de estruturas de superfície em diferentes escalas [28].

#### **1.4.2 – Curvas de força no AFM**

As curvas de força-distância (FD) adquiradas no AFM fornecem informações sobre as interações entre a ponta e a amostra durante a medição. O gráfico da curva FD representa a relação entre a força aplicada e a distância entre a ponta da sonda e a amostra, permitindo a análise das variações de força à medida que a sonda se aproxima e se afasta da amostra. Entre as informações que podem ser obtidas estão propriedades mecânicas e adesivas, tais como rigidez, energia de adesão e módulo de Young. [29] [30]

Figura 9 – Diagrama esquemático do AFM para aquisição da curva FD, Adaptado de [23]. [31]



Na Figura 9a, um piezoelétrico é utilizado para aproximar e afastar a ponta da superfície da amostra. Dependendo da distância, diferentes interações podem ocorrer, influenciando na deflexão vertical do cantilever, esta deflexão é monitorada pelo laser refletido para um fotodiodo. As medidas de FD podem ser pontuais ou de pixel a pixel. A Figura 9b mostra exemplos de curvas FD durante a aproximação (vermelha) e afastamento (preta). A distância zero indica o ponto de contato da ponta e da amostra. A análise das curvas FD fornece informações como deformação, elasticidade (módulo de Young que é obtido da região linear) ou dissipação de energia e adesão (obtida pela área da região negativa da curva FD). A Figura 9c mostra que os dados sobre a deformação podem ser extraídas da curva FD de aproximação. Ainda, de acordo com a Figura 9d, os valores de módulo elástico, força de adesão e dissipação de energia podem ser extraídos da curva FD de retração. A força de adesão ( $F_a$ ) é o mínimo da curva de retração FD. A dissipação de energia ( $W_d$ ) representa a área sombreada em azul entre a curva FD de aproximação e retração. A rigidez da amostra ( $k$ ) pode ser

determinada pela inclinação da linha rosa. Os valores de deformação, energia dissipada e módulo de Young podem ser determinados utilizando as equações abaixo:

$$\text{Deformation: } D_{\text{Def}} = D_{F_{\text{Low}}} - D_{F_1}$$

$$\text{Energy dissipation: } W = \int_0^{D_{\text{cycle}}} FdD$$

$$\text{Reduced Young's modulus: } E^* = \frac{3}{4} \times (F_1 - F_{\text{Adh}}) \times (RD_{\text{Modulus}})^{\frac{3}{2}}$$

Usualmente, durante a aquisição de imagens no AFM as superfícies da amostra são varridas horizontalmente, no entanto, as medições das curva FD são feitas em movimento vertical. Isso possibilita a medição da força entre a sonda e a amostra em função da distância. Essa abordagem é amplamente utilizada em experimentos de nanoindentação e medições de adesão, oferecendo diversas aplicações práticas.[31] Portanto, uma das aplicações mais comuns das curvas FD é a medição de nanoindentação. Entre as aplicações, podem ser citados trabalhos que avaliam a interação entre diferentes moléculas, como anticorpos e antígenos [30][31], bicamadas lipídicas, para confirmar a presença de uma bicamada ou estudar suas propriedades, na caracterização de propriedades elétricas e magnéticas de materiais e nanoestruturas.[32] [33]

Entre os parâmetros a serem considerados para a aquisição adequada da curva FC estão o cantilever, velocidade da aquisição e reprodutibilidade. Sendo importante considerar a intensidade das forças, distâncias e cinética do sistema que será investigado no AFM pelo método de curva FD. [34] [33]

Portanto, as curvas FD são ferramentas poderosas para a análise e caracterização de propriedades mecânicas, adesivas e elétricas de amostras em escala nanométrica. Através das curvas FD, é possível obter informações detalhadas sobre a interação entre a sonda e a amostra, contribuindo para avanços em diversas áreas de pesquisa, como nanotecnologia, ciências dos materiais e biologia. [29] [35] Neste trabalho, as curvas de forças foram adquiridas dos filmes poliméricos após o tratamento SVA e avaliados em termos de energia de adesão, sendo comparados com os dados do filme sem tratamento.

Portanto, este trabalho de dissertação de mestrado tem como objetivos:



**Objetivo Geral**

Utilizar os métodos de *Power Spectrum Density* (PDS) e curvas de força nas análises de superfícies de filmes finos por microscopia de força atômica.

**Objetivos Específicos:**

Analisar imagens de topografia dos filmes de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI tratados com vapor de solvente (SVA);

Verificar se a superfície possui propriedades fractais;

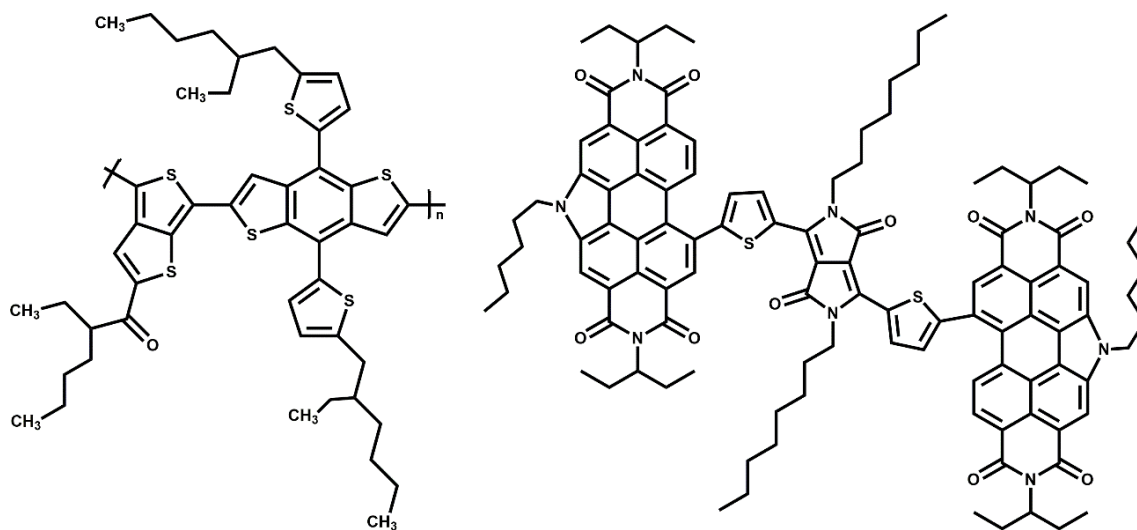
Analisar a curvas de força em termos de força e energia de adesão.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS:

### 2.1 – Materiais

As moléculas PBDTTT-CT (Aldrich) e PDI-DPP-PDI (Aldrich), solvente clorobenzeno (CB) foram utilizados sem purificação. As estruturas químicas do polímero PBDTTT-CT e da molécula PDI-DPP-PDI são mostrados na Figura 10.

Figura 10 – Estrutura química do polímero PBDTTT-CT e da molécula PDI-DPP-PDI



Considerando o potencial de aplicação destes materiais em dispositivos fotovoltaicos, o polímero PBDTTT-CT atuaria como material doador de elétrons. Essa sigla representa a derivação do polímero base PBDT-TT (poli(benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-alt-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)). O PBDT-TT é obtido através da polimerização de monômeros contendo unidades repetitivas de benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene (BDT), tiofeno (T) e thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (DPP), sendo um polímero com adequada propriedade de transporte de carga e alta estabilidade. O termo CT esta relacionado à modificação da cadeia lateral. Essa modificação visa aumentar a solubilidade em solventes orgânicos e obtenção de filmes mais uniformes.

Por outro lado, a molécula PDI-DPP-PDI tem potencial para atuar como material aceitador de elétrons. É constituída por unidades de perileno (PDI), diketopirrolpirrol (DPP) e tiofeno (T). Conforme descrito no capítulo 1, esta molécula possui uma ampla faixa de absorção de luz, abrangendo uma grande parte do

espectro solar visível. Isso permite que absorva uma quantidade maior de luz solar, convertendo-a em eletricidade. Além disso, o PDI-DPP-PDI apresenta excelente mobilidade de carga, permitindo que os elétrons e buracos gerados pela absorção de luz se movam facilmente através do material. Isso contribui para uma maior eficiência de transporte de carga na célula solar orgânica. A molécula também possui boa estabilidade química e térmica, garantindo a durabilidade e o desempenho a longo prazo das células solares orgânicas.

O CB é utilizado como solvente no tratamento SVA descrito no item 2.5 a seguir. Sua estrutura consiste em um composto orgânico aromático com a fórmula química  $C_6H_5Cl$ , sendo um anel benzeno ligado a um átomo de cloro. É um líquido incolor com odor característico e miscível com muitos solventes orgânicos.

Devido à boa solubilidade, o CB é usado como solvente em solução de semicondutores orgânicos comumente usados em células solares, como polímeros conjugados e pequenas moléculas orgânicas. Além disso, o CB apresenta propriedades de evaporação controlada, o que significa que pode ser removido facilmente por aquecimento durante o processo de tratamento SVA.

É importante ressaltar que o uso do CB deve ser realizado com procedimentos de segurança adequados, devido ao seu potencial de toxicidade e impacto ambiental.

## 2.2 – Métodos de produção de filmes finos

Para a produção dos filmes fino, foi utilizado o vidro como substrato, sendo previamente limpo com lavagem sequencial em água ultrapura, Extran®, acetona e álcool isopropílico sob agitação ultrassônica. Os filmes de PBDTTT-CT (5 mg/mL em CB), PDI-DPP-PDI (5 mg/mL em CB) e PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI (1:2, 20 mg/mL em CB) foram depositados por spin coating a 1000 rpm por 60 s em ar. A espessura resultante foi da ordem de 80 nm.

A Figura 11 apresenta imagens da solução e filmes de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI e do processo de deposição por spin coating.

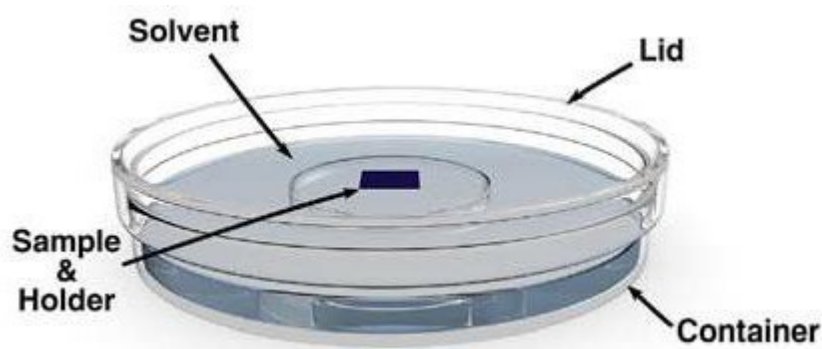
Figura 11 – Imagens da suspensão e filmes de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI e do processo de deposição por spi-coating.



### 2.3 SVA

Sequencialmente, os filmes de PBDTTT-CT, PDI-DPP-PDI e PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI receberam o tratamento SVA, por no máximo 10 minutos. Durante o SVA, o filme é colocado sobre um suporte para evitar o contato com o solvente líquido, dentro de uma placa de Petri fechada (volume de  $\sim 0,01$  m<sup>3</sup>) contendo 100  $\mu$ L de clorobenzeno no fundo do recipiente. Esses procedimentos foram realizados em ar à temperatura ambiente.

Figura 12 – Arranjo experimental para o tratamento SVA



## 2.4 Medidas no AFM

Imagens de topografia e fase foram adquiridas usando um AFM Shimadzu SPM-9700-HT localizado no laboratório Multiusuário LAMAQ da UTFPR, Figura 13, operando em modo dinâmico usando uma ponta de Silício com frequência de 285 kHz e constante de força 42 N/m (NCR-10 Nano World). Os perfis de power spectrum density (PSD) foram adquiridos usando o software WSXM [36]. As curvas de força foram obtidas em modo contato utilizando ponta de SiN com frequência de 13 kHz e constante de força 0.2 N/m (CONT-10 Nano World). Medições adicionais de topografia, espessura e rugosidade foram realizadas usando um perfilador óptico de superfície 3D (Taylor Hobson) e um perfilômetro Dektak.

Figura 13 – Microscópio de AFM utilizado nesta dissertação



## 2.5 – Espectroscopia UV-Vis

Os espectros de absorção/transmitância UV-vis foram obtidos usando um espectrofotômetro FEMTO 800 XI e Shimadzu UV-3600.

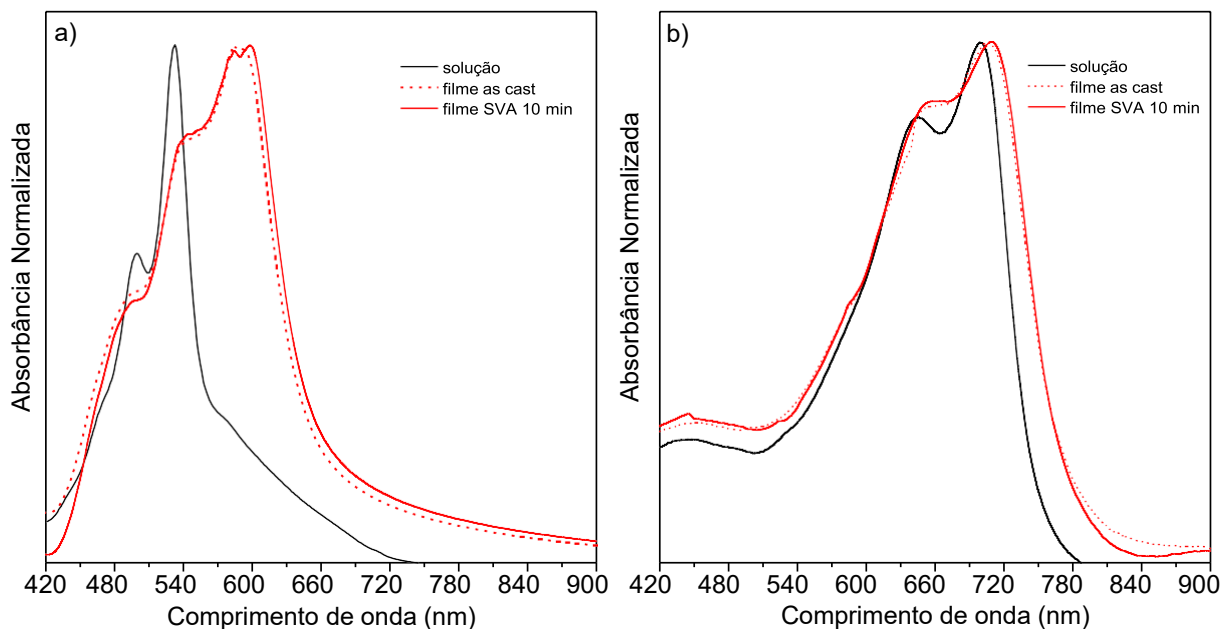
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para avaliar o efeito do tratamento SVA na resposta ótica e morfológica dos filmes de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI foram realizadas análises de espectroscopia UV-

Vis e AFM. A alquilação nos grupos amina da molécula PDI-DPP-PDI confere solubilidade adequada em solventes orgânicos comuns, tais como como clorofórmio (CF), clorobenzeno (CB) ou tetrahidrofurano (THF). Portanto, a alquilação melhora a distribuição desses materiais aceitadores ao longo da camada ativa, utilizada em células solares, em comparação com outros derivados de PDI, que apresentam menor solubilidade nesses solventes, e por isso resultados promissores tem sido reportados para fotovoltaicos produzidos com a molécula PDI-DPP-PDI como material aceitador.

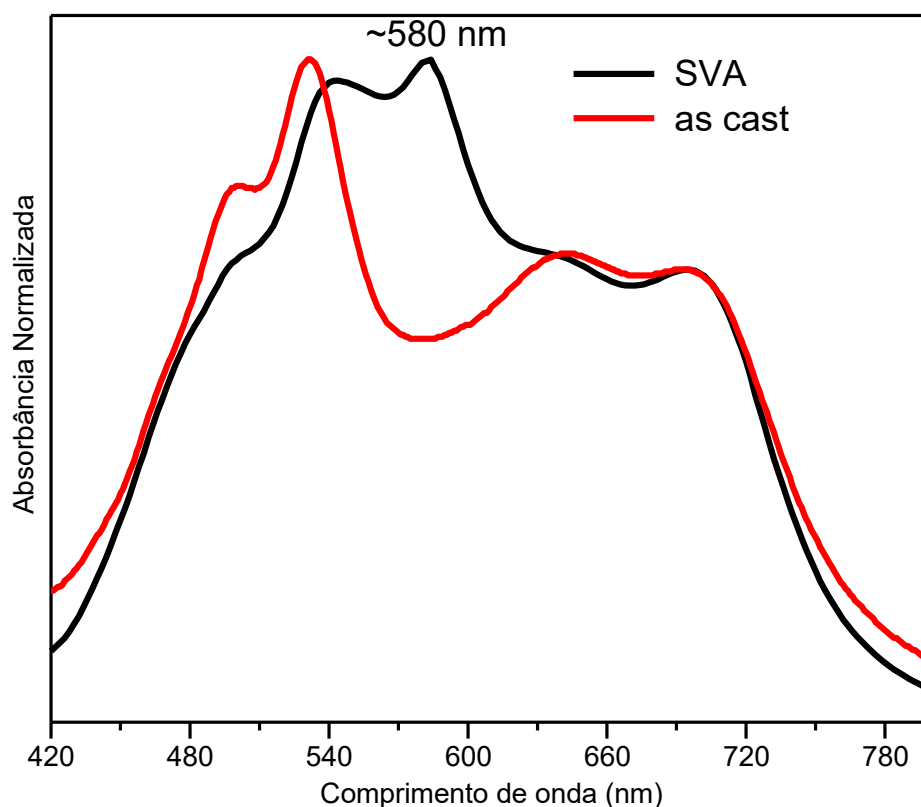
Os espectros de absorvância adquiridos a partir da molécula PDI-DPP-PDI em solução e filme fino (as cast e SVA) são apresentados na Figura 14a. Na solução em CB, o espectro mostra duas bandas principais com máximos em 500 nm e 532 nm, atribuídos à absorção de luz pela unidade PDI [11]. A contribuição proveniente da unidade DPP pode ser observada na região de menor energia (~580 nm)[14], [37], [38]. No estado sólido, o espectro muda significativamente em termos de intensidade relativa entre essas bandas, os espectros de absorvância do filme de PDI-DPP-PDI adquiridos apresentam a transição mais alta em torno de 586 nm, sendo atribuída à reorganização molecular ditada pelo segmento DPP [14]. Além disso, os espectros adquiridos dos filmes as cast e pós-SVA são similares, sugerindo que as moléculas de PDI-DPP-PDI apresentam morfologias ordenadas no estado sólido em ambas as amostras, sem impacto significativo do tratamento SVA. A Figura 14b mostra os espectros de absorvância adquiridos do copolímero PBDTTT-CT, esses espectros apresentam uma banda de baixa intensidade em torno de 450 nm e duas bandas sobrepostas com máximos em torno de 650 nm e 700 nm, com um ligeiro deslocamento para o vermelho após o processamento como filme fino no estado sólido. Além disso, também não são observadas alterações significativas após o tratamento SVA.

Figura 14 – Espectros de absorvância normalizados obtidos da a) molécula de PDI-DPP-PDI e b) PBDTTT-CT em solução e filme fino (as cast e após SVA)



Considerando a aplicação desses materiais como D:A na camada ativa em OPVs, a complementaridade dos espectros de absorvância no filme de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI é uma característica importante, como mostrado na Figura 15. Essa complementaridade contribui para aumentar a coleta de fótons em uma faixa ampla do espectro solar, na região entre 400 nm até 800 nm. Este espectro de absorvância é composto por bandas sobrepostas com máximos em 500 nm e 532 nm, resultantes de transições eletrônicas  $\pi-\pi^*$  das moléculas de PDI-DPP-PDI. As bandas largas com máximos em cerca de 650 nm e 700 nm são atribuídas à absorvância do copolímero PBDTTT-CT, como indicado na Figura 14b. Após o tratamento SVA, uma banda com máxima em cerca de 580 nm torna-se mais intensa quando comparada com as demais bandas. Conforme mostrado na Figura 14, essa banda pode estar relacionada com as transições decorrentes de moléculas empilhadas de PDI-DPP-PDI ou um efeito de transferência de carga da molécula para o polímero. Portanto, o efeito nas propriedades óticas dos filmes de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI está principalmente relacionado à organização da molécula aceitadora PDI-DPP-PDI dentro da matriz polimérica.

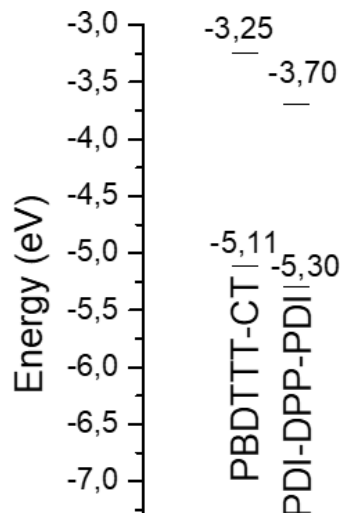
Figura 15 – Espectros de absorvância adquiridos dos filmes de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI, sendo as cast (linha vermelha) e após SVA durante 10 minutos em vapor de CB (linha preta).



Visando maximizar a resposta fotovoltaica dos dispositivos, o alinhamento dos níveis de energia entre doador e aceitador deve ter um alinhamento energético adequada. O copolímero PBDTTT-CT tem níveis de energia que favorecem a extração de cargas positivas na interface PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI, conforme ilustrado na Figura 16. Essa característica pode resultar em um equilíbrio de cargas e resultar em alto fator de preenchimento nos dispositivos, conforme indicam os resultados de espectroscopia UV-VI, os níveis de energia e a posição relativa entre os níveis de energia de D:A são afetados pelo tratamento SVA, uma vez que os níveis de energia da blenda mudam com o tratamento SVA.



Figura 16 – Níveis de energia HOMO e LUMO do material doador PBDTTT-CT e do material aceitador PDI-DPP-PDI.

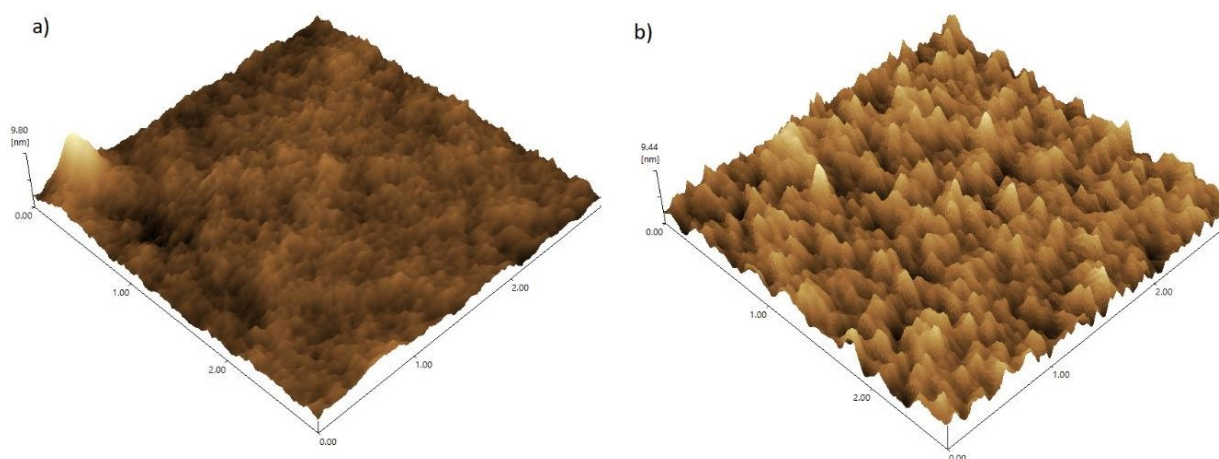


Além disso, a morfologia é afetada pelo tratamento SVA e, portanto, os filmes de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI foram analisados por microscopia AFM, a Figura 17 apresenta as imagens de topografia adquiridas por AFM. O filme as cast apresenta rugosidade média quadrática ( $R_{rms}$ ) de 0.7 nm, enquanto o filme tratado com SVA apresenta  $R_{rms}$  de 1.2 nm. Esse aumento na rugosidade está relacionado ao aumento da cristalinidade verificado após o tratamento SVA [39]. Como sugerido anteriormente, a formação de pequenos agregados na camada ativa pode estar associada à reorganização molecular do PDI-DPP-PDI.

De acordo com a literatura, alguns filmes de materiais conjugados têm sido reportados como tendo superfície fractal que pode ser analisada quantitativamente usando a abordagem de densidade espectral de potência (PSD). A imagem adquirida no AFM é composta de funções  $h(x,y)$ , que representam a altura na posição  $(x,y)$  em duas dimensões. O padrão PSD pode ser obtido aplicando uma transformada de Fourier em  $h(x,y)$ , elevando o resultado ao quadrado para determinar a potência e, em seguida, fazendo a média desta potência. A curva *log PSD x log de frequência espacial k* pode ser usada para destacar as dimensões características ao longo da superfície. Por exemplo, para uma superfície periódica, o *log PSD x log k* adquirido a partir de uma superfície periódica é composto por picos. A frequência dos picos está

inversamente relacionada ao comprimento de onda no espaço real da superfície. Para uma superfície rugosa aleatória com características similares, o  $\log PSD \times \log k$  é uma linha reta com inclinação constante, o que implica que  $h(x,y)$  varia de maneira constante. Esse regime de inclinação constante do PSD é uma propriedade de objetos fractais. A dimensão fractal  $D_s$  pode variar, por exemplo, de 1 para objetos lineares até 3 para superfícies cúbicas ou ordens superiores para padrões fractais complexos. Esse parâmetro pode ser estimado a partir da inclinação  $\beta$  das curvas de  $\log PSD \times \log k$  usando a equação 3 apresentado no capítulo 1.

Figura 17 – Imagens de topografia 3D adquiridas dos filmes de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI a) as cast e b) tratado com SVA. Área  $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$

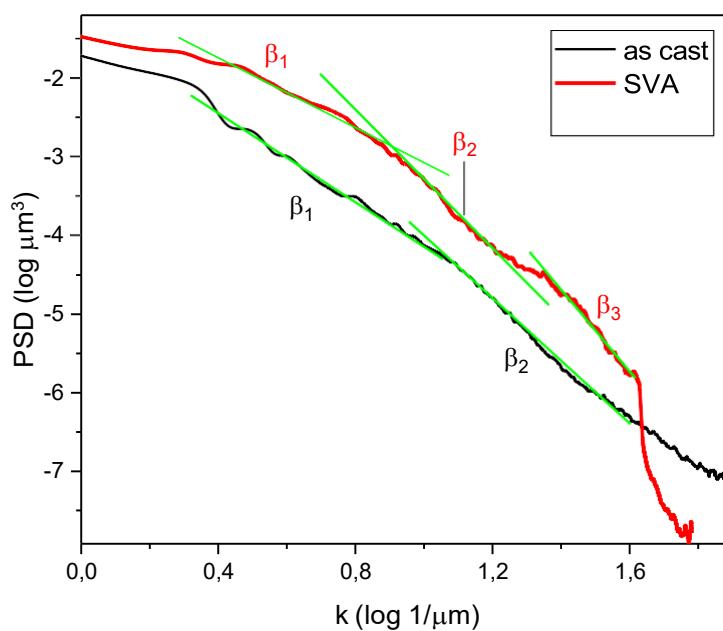


Portanto, essa abordagem sobre dimensão fractal foi adotada para analisar os filmes D:A neste trabalho. A Figura 17 mostra as curvas PSD adquiridas a partir das imagens dos filmes de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI, tanto as cast quanto após o tratamento com SVA.

Como pode-se observar, o filme as cast apresenta duas regiões lineares, que indicam duas regiões fractais com  $D_s$  de 2.11 e 1.57, respectivamente. No filme tratado com SVA, na região de frequências mais altas, em torno da escala de comprimento de cerca de 30-70 nm, surge uma região fractal adicional com  $D_s$  de 0.95, indicando uma região mais linear, possivelmente relacionada as alterações na conformação do PDI-DPP-PDI após o tratamento com SVA com melhor empacotamento, uma característica não observada no filme as cast. Conforme relatado na literatura [39] ,

esse empacotamento resulta no aumento da cristalinidade e, portanto, impacta positivamente na interface D:A e as características de transporte de carga.

Figura 18 – Curvas PSD adquiridas dos filmes de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI as cast e tratado com SVA. As linhas verdes são ajustes teóricos de funções lineares.



A Tabela 1 lista os parâmetros utilizados para determinar os valores de  $D_s$ .

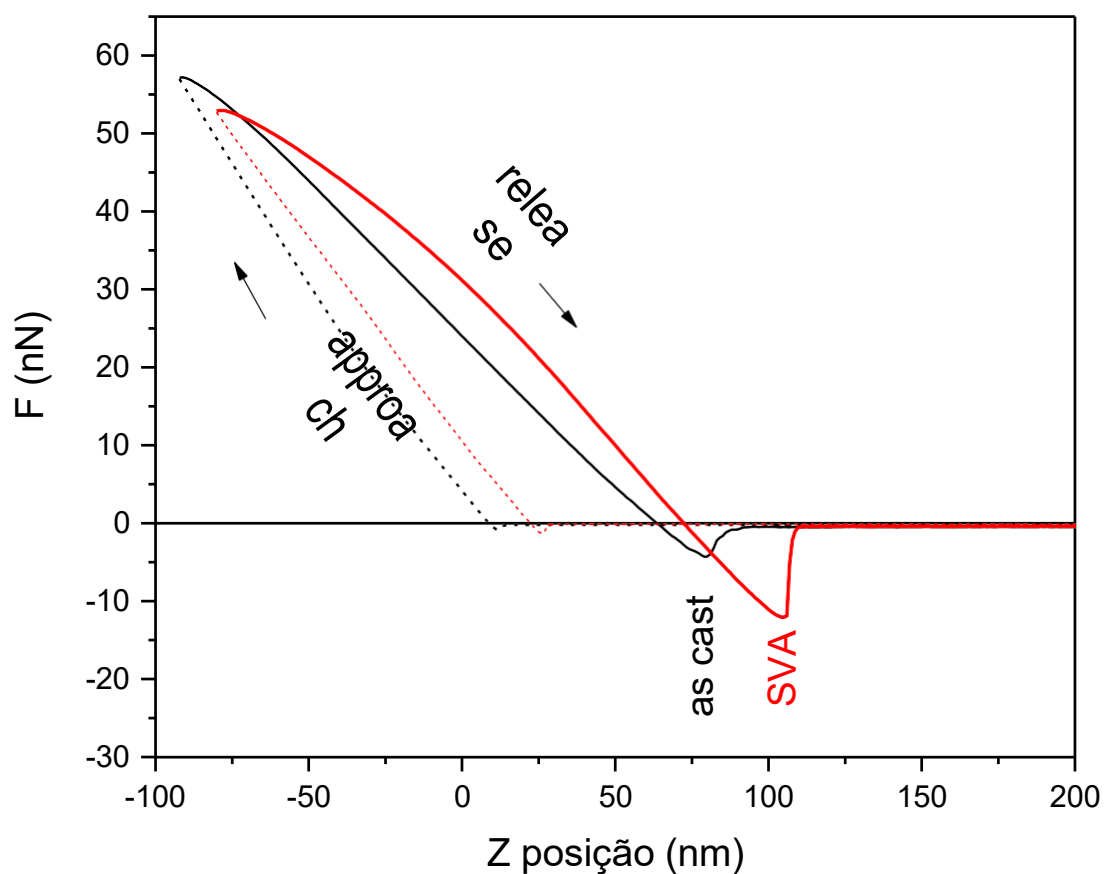
Tabela 1 - Inclinações das curvas PSD e valores de  $D_s$  calculados.

Filme	Inclinação			$D_s$		
	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$D_{s1}$	$D_{s2}$	$D_{s3}$
As cast	2.78	3.86		2.11	1.57	
SVA	2.46	3.76	5.05	2.27	1.62	0.96

Além disso, de acordo com a literatura, o aumento da cristalinidade e a melhoria na distribuição do aceitador são os principais resultados reportados para o tratamento

com SVA. Neste trabalho, essas superfícies também foram investigadas por meio de espectroscopia de curva de força. A Figura 19 mostra as curvas de força de aproximação e liberação adquiridas por AFM. Esses resultados indicam uma força de adesão menor nos filmes as cast, quando comparados aos filmes tratados com SVA, com valores de 3,7 nN e 11,6 nN, respectivamente. Como resultado, os valores calculados de energia de adesão são de 0,039 fJ e 0,192 fJ, respectivamente. Esse aumento na energia de adesão nos filmes tratados com SVA impacta positivamente a interface entre a camada ativa e os eletrodos superiores, melhorando o processo de coleta de carga e a estabilidade do dispositivo no ar. Além disso, a curva mais acentuada na região de release (aproximadamente  $z = 100$  nm) indica aumento da cristalinidade nos filmes pós-SVA.

Figura 19 – Curvas de força adquiridas dos filmes de PBDTTT-CT:PDI-DPP-DPI as cast (linhas pretas) e tratadas com SVA (linhas vermelhas).



Comparativamente, conforme reportado por J. Desordi [15] os parâmetros fotovoltaicos adquiridos durante a iluminação foram  $J_{sc}$  de 6.50 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  de 0.79 V, FF de 27% e PCE de 1.35% para o dispositivo inicial, e  $J_{sc}$  de 19,30 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  de 0.88 V, FF de 30% e PCE de 5.10 para o dispositivo tratado com SVA. Como relatado na literatura [6], há um aumento de aproximadamente 3 vezes no parâmetro  $J_{sc}$  nos filmes tratados com SVA, em comparação com os dispositivos as cast. Como discutido anteriormente, esse aumento de  $J_{sc}$  nos dispositivos tratados com SVA está correlacionado com o melhor empacotamento das moléculas aceitadoras PDI-DPP-PDI, maior absorção espectral na faixa visível, aumento da rugosidade da superfície que resulta em maior área superficial e maior força de adesão ao longo da superfície, o que melhora a interface com os eletrodos superiores. O parâmetro  $V_{oc}$  também aumentou nos dispositivos tratados com SVA. O parâmetro  $V_{oc}$  pode variar com a mudança relativa entre os níveis de energia HOMO e LUMO do doador e aceitador [40], respectivamente. Portanto, esse resultado também indica mudanças favoráveis no alinhamento desses níveis de energia nos dispositivos tratados com SVA, principalmente devido às interações não covalentes entre as unidades PDI. Estes resultados podem ser estendidos a outras moléculas derivadas de perileno. Essas interações moleculares induzidas pelo SVA e mudanças na superfície são parâmetros importantes a serem considerado durante as otimizações do desempenho de semicondutores orgânicos em células solares.

#### 4. CONCLUSÕES

O tratamento SVA altera as propriedades óticas dos filmes de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI. Observa-se uma alteração da intensidade relativa entre as bandas, após o SVA há o surgimento de uma banda de absorção localizada em aproximadamente 580 nm, atribuída as mudanças morfológicas e um processo de transferência de carga.

Em termos de morfologia, observa-se aumento na rugosidade média quadrática e energia de adesão nos filmes tratados com SVA, o que pode ter um efeito positivo na coleta de carga e estabilidade do dispositivo.

O alinhamento dos níveis de energia entre o doador PBDTTT-CT e o aceitador PDI-DPP-PDI é favorável para a extração de cargas positivas na interface do dispositivo. O tratamento SVA afeta os níveis de energia e a posição relativa entre os níveis de energia do doador e aceitador, o que indica mudanças no alinhamento energético após o tratamento. Essas mudanças podem contribuir para um equilíbrio de cargas e melhora do FF em dispositivos, e portanto o SVA contribui para o aumento da eficiência de conversão de energia.

O tratamento SVA resulta no aumento na rugosidade média quadrática dos filmes de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI. Esse aumento está relacionado ao aumento da cristalinidade verificado após o tratamento, o que pode afetar positivamente a interface do dispositivo e as características de transporte de carga. Maior rugosidade resulta em maior área superficial disponível para a interface com os eletrodos superiores, e portanto, favorecendo a coleta de carga, melhorando assim a eficiência fotovoltaica.

A análise da superfície fractal dos filmes de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI revelou a presença de regiões fractais com diferentes dimensões. O tratamento SVA resultou em uma região adicional com uma dimensão fractal mais baixa, indicando um melhor empacotamento e maior cristalinidade do PDI-DPP-PDI após o tratamento. Essas alterações na conformação da molécula aceitadora podem afetar positivamente a interface do dispositivo e as propriedades de transporte de carga.

As curvas de força obtidas por AFM mostraram uma maior força de adesão nos filmes tratados com SVA em comparação com os filmes as cast. Isso resultou em uma maior energia de adesão nos filmes tratados, indicando uma melhor interação entre a camada ativa e os eletrodos superiores. Essa alteração na interface também pode

contribuir para um melhor processo de coleta de carga e maior estabilidade do dispositivo.

Portanto, tratamento SVA tem impacto significativo na energia de adesão dos filmes de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI. Os filmes tratados com SVA apresentaram uma energia de adesão maior em comparação aos filmes as cast. Além disso, o aumento da energia de adesão está relacionado ao aumento da cristalinidade nos filmes tratados com SVA, evidenciando a influência desse tratamento na morfologia e nas propriedades dos filmes.

Os parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI também foram afetados pelo tratamento SVA. Os dispositivos tratados com SVA apresentaram um aumento significativo na corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ), indicando uma maior absorção de luz na faixa visível. Além disso, o parâmetro de tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) também aumentou nos dispositivos tratados com SVA, sugerindo um melhor alinhamento dos níveis de energia entre o doador e o aceitador. Esses resultados destacam a importância do tratamento SVA na melhoria do desempenho fotovoltaico dos dispositivos, proporcionando um aumento na eficiência de conversão de energia.

Em resumo, o tratamento SVA é uma estratégia promissora para melhorar as propriedades óticas, morfológicas e fotovoltaicas dos filmes de PBDTTT-CT:PDI-DPP-PDI. Esse tratamento resultou em uma distribuição mais uniforme do material aceitador ao longo da camada ativa, aumentando a complementaridade espectral e melhorando a absorção de luz na faixa visível. Além disso, o tratamento SVA levou a um aumento na cristalinidade e na rugosidade da superfície, melhorando a interface entre a camada ativa e os eletrodos superiores, o que resultou em uma maior coleta de carga e estabilidade dos dispositivos. Os parâmetros fotovoltaicos também foram aprimorados, com um aumento significativo na corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ) e uma melhoria no alinhamento dos níveis de energia ( $V_{oc}$ ). Portanto, de acordo com os dados revelados por AFM, o tratamento SVA é um método promissor para otimizar o desempenho de semicondutores orgânicos em células solares.

## REFERÊNCIAS

- [1] B. Hideki Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, C. H. W A N K Chiang, and A. J. HEEGERt, "Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers : Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)," 1977.
- [2] A. J. Heeger, "Nobel lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials," *Rev Mod Phys*, vol. 73, no. 3, pp. 681–700, 2001, doi: 10.1103/RevModPhys.73.681.
- [3] V. Perner *et al.*, "Insights into the Solubility of Poly(vinylphenothiazine) in Carbonate-Based Battery Electrolytes," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 10, pp. 12442–12453, Mar. 2021, doi: 10.1021/acsami.0c20012.
- [4] G. Dennler and N. S. Sariciftci, "Flexible conjugated polymer-based plastic solar cells: From basics to applications," *Proceedings of the IEEE*, vol. 93, no. 8, pp. 1429–1439, 2005, doi: 10.1109/JPROC.2005.851491.
- [5] Y. Xu *et al.*, "Exploring the Charge Transport in Conjugated Polymers," *Advanced Materials*, vol. 29, no. 41, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1002/adma.201702729.
- [6] Z. F. Yao, J. Y. Wang, and J. Pei, "Controlling morphology and microstructure of conjugated polymers via solution-state aggregation," *Prog Polym Sci*, vol. 136, p. 101626, 2023, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2022.101626.
- [7] X. Guo and A. Facchetti, "The journey of conducting polymers from discovery to application," *Nat Mater*, vol. 19, no. 9, pp. 922–928, 2020, doi: 10.1038/s41563-020-0778-5.
- [8] S. M. McAfee *et al.*, "A non-fullerene acceptor with a diagnostic morphological handle for streamlined screening of donor materials in organic solar cells," *J Mater Chem A Mater*, vol. 5, no. 32, pp. 16907–16913, 2017, doi: 10.1039/c7ta05282k.
- [9] M. Zhang *et al.*, "Single-layered organic photovoltaics with double cascading charge transport pathways: 18% efficiencies," *Nat Commun*, vol. 12, no. 1, pp. 1–10, 2021, doi: 10.1038/s41467-020-20580-8.
- [10] Y. H. Tseng *et al.*, "Photoinduced Alignment under Solvent Vapor Annealing (PA-SVA): Enhanced Ordering and Patterning in Block Copolymer Films," *ACS Appl Polym Mater*, vol. 4, no. 11, pp. 8536–8542, 2022, doi: 10.1021/acsapm.2c01453.



- [11] S. M. McAfee, A.-J. Payne, A. D. Hendsbee, S. Xu, Y. Zou, and G. C. Welch, "Toward a Universally Compatible Non-Fullerene Acceptor: Multi-Gram Synthesis, Solvent Vapor Annealing Optimization, and BDT-Based Polymer Screening," *Solar RRL*, vol. 2, no. 9, p. 1800143, Sep. 2018, doi: 10.1002/solr.201800143.
- [12] S. M. McAfee *et al.*, "Applying direct heteroarylation synthesis to evaluate organic dyes as the core component in PDI-based molecular materials for fullerene-free organic solar cells †," 2017, doi: 10.1039/c7ta00318h.
- [13] S. M. McAfee, A. Payne, S. V Dayneko, J. Lee, and G. C. Welch, "A non-fullerene acceptor with a diagnostic donor materials in organic solar cells †," pp. 16907–16913, 2017, doi: 10.1039/c7ta05282k.
- [14] S. M. McAfee, S. V. Dayneko, P. Josse, P. Blanchard, C. Cabanetos, and 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," *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 3, pp. 1309–1314, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b04862.
- [15] J. C. Desordi, "PERFORMANCE DO TRÍMERO PDI-DPP-PDI COMO MATERIAL ACEITADOR EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS," Curitiba, 2021. Accessed: May 10, 2023. [Online]. Available: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/26148>
- [16] T. Yu *et al.*, "3D Nanoscale Morphology Characterization of Ternary Organic Solar Cells," *Small Methods*, vol. 6, no. 1, pp. 1–11, 2022, doi: 10.1002/smtd.202100916.
- [17] L. Liu *et al.*, "Nanographene–Osmapentalyne Complexes as a Cathode Interlayer in Organic Solar Cells Enhance Efficiency over 18%," *Advanced Materials*, vol. 33, no. 30, pp. 1–8, 2021, doi: 10.1002/adma.202101279.
- [18] A. J. Heeger, "Semiconducting polymers: The Third Generation," *Chem Soc Rev*, vol. 39, no. 7, pp. 2354–2371, 2010, doi: 10.1039/b914956m.
- [19] O. Cascudo, J. H. A. Fernandes, T. O. dos Santos, and H. Carasek, "Contribuição à caracterização nanoestrutural de pastas de cimento por meio da técnica de microscopia de força atômica," *Revista Materia*, vol. 23, no. 1, 2018, doi: 10.1590/s1517-707620170001.0289.

- [20] S. C. Shrivastava, R. Shrivastava, and Priyanka, "Comparative analysis of fractal dimension of CdS, CdZnS and CdZnS:Ce thin films," *Indian Journal of Physics*, vol. 97, no. 3, pp. 757–765, 2023, doi: 10.1007/s12648-022-02443-8.
- [21] L. Sun *et al.*, "3D-printed cellular tips for tuning fork atomic force microscopy in shear mode," *Nat Commun*, vol. 11, no. 1, 2020, doi: 10.1038/s41467-020-19536-9.
- [22] O. Access, "Application of FFT transformation for correlation analysis of near field microscopy measurements Application of FFT transformation for correlation analysis of near field microscopy measurements," 2009, doi: 10.1088/1742-6596/146/1/012037.
- [23] L. Sun *et al.*, "3D-printed cellular tips for tuning fork atomic force microscopy in shear mode," *Nat Commun*, no. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-19536-9.
- [24] Y. Gong, S. T. Mixture, P. Gao, and N. P. Mellott, "Surface Roughness Measurements Using Power Spectrum Density Analysis with Enhanced Spatial Correlation Length," 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b06635.
- [25] G. Haugstad, *Atomic force microscopy - Understanding Basic Modes and Advanced Applications*. Canada: John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2012.
- [26] X. Cui, J. F. Hetke, J. A. Wiler, D. J. Anderson, and D. C. Martin, "Electrochemical deposition and characterization of conducting polymer polypyrrole / PSS on multichannel neural probes," vol. 93, no. 2001, pp. 8–18, 2022.
- [27] D. Grolman, D. Bandyopadhyay, A. Al-enizi, A. Elzatahry, and A. Karim, "Dual Imprinted Polymer Thin Films via Pattern Directed Self- Organization," 2017, doi: 10.1021/acsami.7b00779.
- [28] H. Gholamali, A. Shafiekhani, E. Darabi, and S. M. Elahi, "Synthesis of Ag and Au nanoparticles embedded in carbon film: Optical, crystalline and topography analysis," *Results Phys*, vol. 8, pp. 336–340, 2018, doi: 10.1016/j.rinp.2017.12.033.
- [29] AFMWorkshop, "Measuring and Understanding Force Distance Curves," vol. 1, no. 888, pp. 4–6, 2020.
- [30] Park AFM, "Force-Distance Spectroscopy," *Park AFM Modes*, no. Table 1, pp. 1–8, 2016.
- [31] M. Pfreundsuh, D. Martinez-Martin, E. Mulvihill, S. Wegmann, and D. J. Muller, "Multiparametric high-resolution imaging of native proteins by force-distance curve-based AFM," *Nat Protoc*, vol. 9, no. 5, pp. 1113–1130, 2014, doi: 10.1038/nprot.2014.070.

- [32] D. Alsteens, H. Trabelsi, P. Soumillion, and Y. F. Dufrêne, "Multiparametric atomic force microscopy imaging of single bacteriophages extruding from living bacteria," *Nat Commun*, vol. 4, pp. 4–5, 2013, doi: 10.1038/ncomms3926.
- [33] D. Alsteens, D. J. Müller, and Y. F. Dufrêne, "Multiparametric Atomic Force Microscopy Imaging of Biomolecular and Cellular Systems," *Acc Chem Res*, vol. 50, no. 4, pp. 924–931, 2017, doi: 10.1021/acs.accounts.6b00638.
- [34] Y. F. Dufrêne, D. Martínez-Martín, I. Medalsy, D. Alsteens, and D. J. Müller, "Multiparametric imaging of biological systems by force-distance curve-based AFM," *Nat Methods*, vol. 10, no. 9, pp. 847–854, 2013, doi: 10.1038/nmeth.2602.
- [35] P. C. Nalam, N. N. Gosvami, M. A. Caporizzo, R. J. Composto, and R. W. Carpick, "Nanorheology of hydrogels using direct drive force modulation atomic force microscopy," *Soft Matter*, vol. 11, no. 41, pp. 8165–8178, 2015, doi: 10.1039/c5sm01143d.
- [36] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro, "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology," *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, no. 1, 2007, doi: 10.1063/1.2432410.
- [37] A. Leithold *et al.*, "New insights into DPP3Th and C 70 based planar solar cells : A study combining DFT and experimental approach," *Mater Chem Phys*, vol. 262, no. September 2020, p. 124271, 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124271.
- [38] L. Scalon *et al.*, "Assessing the Donor–Acceptor Nature and the Electrochemical Stability of a Fluorene–Diketopyrrolopyrrole–Thiophene-Based Copolymer," *ACS Appl Polym Mater*, vol. 3, no. 8, pp. 4223–4233, Aug. 2021, doi: 10.1021/acsapm.1c00651.
- [39] S. Grob *et al.*, "Solvent vapor annealing on perylene-based organic solar cells," *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, no. 30, pp. 15700–15709, Aug. 2015, doi: 10.1039/c5ta02806j.