

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Bruno Randal de Oliveira

**Produção e Caracterização de Dispositivos Orgânicos Fotovoltaicos (OPV's): Um
Estudo das Camadas Transportadoras de Cargas.**

**Abril de 2018
Juiz de Fora – MG, Brasil**

Bruno Randal de Oliveira

**Produção e Caracterização de Dispositivos Orgânicos Fotovoltaicos (OPV's): Um
Estudo das Camadas Transportadoras de Cargas.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Welber Gianini Quirino

Abril de 2018

Juiz de Fora – MG, Brasil

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

de Oliveira, Bruno Randal.

Produção e Caracterização de Dispositivos Orgânicos Fotovoltaicos (OPV's): Um Estudo das Camadas Transportadoras de Cargas / Bruno Randal de Oliveira. -- 2018.

84 f.

Orientador: Welber Gianini Quirino

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2018.

1. Nanopartículas de Prata. 2. Óxido de Grafeno Funcionalizado com Potássio. 3. Células Solares Orgânicas. I. Quirino, Welber Gianini, orient. II. Título.

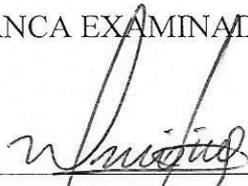
Bruno Randal de Oliveira

"Produção e Caracterização de Dispositivos Orgânicos Fotovoltaicos (OPV's): Um estudo das camadas transportadoras de cargas."

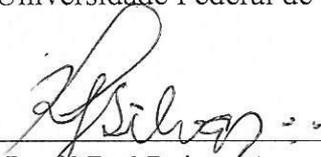
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Física. Área de concentração: Física

Aprovada em 20 de abril de 2018.

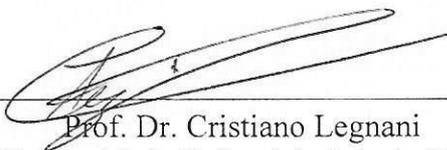
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Welber Gianini Quirino - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora



Prof.ª Dr.ª Raigna Augusta da Silva
Universidade Federal de Uberlândia - UFU



Prof. Dr. Cristiano Legnani
Universidade Federal de Juiz de Fora

AGRADECIMENTOS

Gostaria de iniciar agradecendo primeiro a Deus, pois sem ele não teria nem começado o mestrado. Então a ele seja dada toda honra, glória e louvor.

Também quero agradecer a minha mãe, Edlainer de Oliveira, que me apoiou antes e durante todo o processo e eu sei que sempre estará me apoiando.

Jefferson Martins, obrigado por ter me ajudado desde antes da minha chegada a Juiz de Fora, procurando um lugar para eu morar, ensinando os procedimentos do laboratório, dando materiais e diacas para enfretrar as disciplinas e acima de tudo por ser AMIGO.

Lê (Alessando Henrique), eu te considero um Ultra, Mega, Tera pesquisador. Sou grato por todo o suporte durante a pesquisa, por você parar o que estava fazendo para tirar alguma dúvida, para ajudar a caracterizar os dispositivos, entre muitas outras coisas. Agradeço de todo coração sua amizade.

Nayton Vicentini e Giovane Romeu em Eclesiaste 4: 9 e 10 está escrito *“É melhor ter companhia do que estar sozinho, porque maior é a recompensa do trabalho de duas pessoas. Se um cair, o amigo pode ajudá-lo a levantar-se. Mas pobre do homem que cai e não tem quem o ajude a levantar-se!”*. Esse texto descreve perfeitamente a esse período que passamos juntos. Obrigado caminharem ao meu lado e por me motivarem.

Obrigado Pedro por você dispor do seu tempo (com toda paciência do mundo) para tirar minhas dúvidas em química básica e também pela sua amizade.

Flávia, Gabi e Linus sou muito grato por toda ajuda, pelo companheirismo, pelo apoio e pelas palavras de incentivo.

Agradeço a todos os outros alunos de mestrado, doutorado e iniciação científica do grupo por toda ajuda.

Ao meu orientador, Welber, quero agradecer pelo empenho dedicado à elaboração deste trabalho, pela paciência, pela calma (até mesmo na hora de chamar a atenção) e por sempre me deixar confortável para discutirmos sobre a pesquisa.

Aproveito a oportunidade para também agradecer aos professores do grupo, Benjamin Fragneaud, Cristiano Legnani e Indhira Maciel por todos os ensinamentos.

Gostaria de agradecer aos meu amigos do Rio de Janeiro, Alexandre, Catherine, Eduarda, Guilherme, Isabela, Karla, Tiago e Thaysa por toda palavra de ânimo, incentivo e por toda ajuda no percurso.

Por fim, agradeço aos órgãos de fomento que permitiram a realização desta pesquisa: CNPq, CAPES, FAPEMIG, FINEP e INEO.

Sumário

Resumo	8
Abstract.....	9
Lista de Figuras	10
1 Introdução.....	17
1.1 A Problemática da Energia	17
1.2 Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos (OPV's).....	19
1.2.1 Estruturas das OPVs	19
1.2.2 Processos de Conversão de Energia em OPV's	22
1.2.3 Circuito Equivalente	28
1.2.4 Curva I x V	29
2 Objetivos e Justificativa	34
2.1 Camada Transportadora de Elétrons (ETL).....	34
2.2 Camada Transportadora de Buracos (HTL).....	36
3 Procedimentos Experimentais	39
3.1 Síntese e funcionalização do óxido de grafeno.....	39
3.2 Mecanismo de reação da funcionalização do óxido de grafeno	41
3.3 Preparação dos Dispositivos	42
3.3.1 Litografia	42
3.3.2 Limpeza	45
3.4 Deposição dos filmes finos	45
3.4.1 Spin Coating	45
3.4.2 Evaporação Térmica	47
4 Algumas Técnicas de Caracterização	49
4.1 Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-VIS)	49
4.2 Voltametria Cíclica	50
4.3 Espectroscopia de Infravermelho (IR).....	51
4.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)	53
5 Resultados e Discussões	54
5.1 Resultados e Discussões - Parte 1	54
5.1.1 Espectroscopia de absorção no UV-VIS	54
5.1.2 Voltametria Cíclica.....	56
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS	58
5.1.4 Difração de raios-X (XRD)	59
5.1.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	62
5.1.6 Caracterizações das Células Solares.....	63

5.2	Resultados e Discussões - Parte 2.....	67
5.2.1	Espectroscopia de absorção no UV-VIS	68
5.2.2	Microscopia de Força Atômica.....	69
5.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS	70
5.2.4	Caracterizações das Células Solares.....	70
6	Conclusões.....	74
	Referências Bibliográficas.....	76

Resumo

Um dos grandes desafios da atualidade é a produção de energia limpa e renovável, uma vez que a demanda por energia continuará crescendo. Assim, não apenas são necessárias fontes com grande potencial energético para suprir uma demanda cada vez maior, mas também fontes que não degradem o meio ambiente. Nesse contexto, a energia solar coloca-se como uma excelente alternativa. Devido a sua atuação local, a partir da instalação de células solares em forma de painéis, como uma fonte de geração distribuída, é possível reduzir os custos com a transmissão e distribuição, além do impacto substancialmente menor ao meio ambiente quando comparado à geração por outras fontes, como hidrelétrica e termoeétrica, por exemplo. Os dispositivos fotovoltaicos a base de silício encontram-se em um estágio relativamente avançado, contudo o custo de produção e de manutenção ainda é um impedimento para o uso em grande escala além de terem aplicações limitadas, por serem pesadas e rígidas. Como alternativa, os semicondutores orgânicos, vêm sendo usados na fabricação de células orgânicas OPV (do inglês Organic Photovoltaic). As OPVs são dispositivos formados por filmes finos que podem ser aplicados e moldados em vários locais como por exemplo, o vidros das janelas, e se apresentam como uma alternativa promissora ao mercado fotovoltaico.

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre a “performance” de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, com ênfase no papel que desempenham as camadas transportadoras de cargas nestes dispositivos. Utilizando-se como camada ativa de referência numa blenda de P3HT:PCBM, buscou-se primeiramente, como uma alternativa aos materiais já reportados na literatura, funcionalizar o óxido de grafeno com potássio para incluí-lo na camada transportadora de elétrons. Em seguida, estudar o efeito da adição de nanopartículas de prata revestidas de SiO₂ no PEDOT:PSS, material amplamente utilizado na literatura como camada transportadora de buracos. Por fim, foram feitos estudos de dispositivos que receberam as duas modificações simultaneamente.

Palavras-chave: Nanopartículas de Prata; Óxido de Grafeno Funcionalizado com Potássio; Células Solares Orgânicas.

Abstract

One of the biggest challenges in current days is the clean renewable energy production. Once, we know the energy demands will keep growing. Thus, not only necessary great potential energetic sources to supply the increasing demand but also undamageable environmental sources. In this context, the solar energy is an excellent alternative. Due to its local performance, from solar cells installed in panel shapes, as a distributed generation sources. It is possible to reduce the costs with a distributed transmission, besides the substantially lower impact on the environment when compared to generations by other sources like hydroelectric and thermoelectric. The based silicon photovoltaic devices are at a relatively advanced stage; however, the production and maintenance cost is a barrier for the usage in high scale yet. Furthermore, these photovoltaic devices have a limited application because they are heavy and tough. As an alternative, the organics semiconductors have been used in the manufacture of organic cells OPV (In English Organic Photovoltaic). The OPVs are devices formed by thin films that can be applied and modeled in many locations for instance the glass of windows and they present themselves as a promising result for the photovoltaic market.

In this work, a study about the organic photovoltaics “performance”, emphasizing the role they play as a charge carrier layer in these devices. Using as an active layer of blend of P3HT:PCBM. Firstly, it has been searched, as an alternative to the material we can found in the literature, how to functionalize graphene oxide with potassium to include in the electron carrier layer. Then, study the effects of adding SiO₂ coated silver nanoparticles in the PEDOT:PSS, material widely used in the literature as a carrier layer of hole. Finally, studies were made of devices that received both modifications simultaneously

Keywords: Silver Nanoparticles; Graphene oxide with potassium; Organic solar cells

Lista de Figuras

Figura 1 :Esquema mostrando a porcentagem estimada da geração de energia em 2015. Figura retirada e adaptada de renewbles interactive map. ³	17
Figura 2: Arquitetura simplificada de uma OPV. Figura produzida pelo próprio autor. ..	19
Figura 3: Representação da estrutura de alguns polímeros conjugados, contendo a alternância de ligação simples e duplas entre os átomos de carbono. Figura retirada e adaptada de Coutinho. ²⁴	22
Figura 4: Estrutura eletrônica conjugada da molécula de eteno (C ₂ H ₄). Em (a) esquema dos orbitais sp ² e pz das ligações π e σ dos átomos de carbono. Em (b) o diagrama de níveis de energia do sistema conjugado π. Figura retirada e adaptada de Coutinho. ²⁴	23
Figura 5: Diagrama de Jablonski: representação gráfica dos estados eletrônicos de uma molécula e das transições entre esses estados. Figura retirada e adaptada de yoshioka. ³⁰ ..	24
Figura 6: Circuito equivalente de um dispositivo fotovoltaico. Figura produzida pelo próprio autor.	29
Figura 7: Diagrama de bandas rígidas simplificado para um dispositivo onde os eletrodos são o ITO e o alumínio, e a camada fotoativa é composta por um polímero semiconductor. Figura retirada e adaptada de Yoshioka. ³⁰	30
Figura 8: Diagramas de energia. (a) Tensão reversa aplicada; (b) Tensão direta aplicada igual ao potencial de built-in; (c) Com o aumento da polarização, surge uma corrente elétrica em tensão direta. Figura retirada e adaptada de Yoshioka. ³⁰	30
Figura 9: Curva característica de um dispositivo fotovoltaico. O ponto A representa a corrente durante a tensão reversa (negativa), o ponto B é a corrente de curto-circuito, o ponto C a tensão de circuito aberto e o ponto D a corrente no modo direto. Figura retirada e adaptada de Yoshioka. ³⁰	32
Figura 10: Curva de corrente em função da tensão aplicada realizada em um dispositivo OPV sob iluminação. Figura produzida pelo próprio autor.....	32
Figura 11: Modelo de estrutural proposto para o óxido de grafeno.	40

- Figura 12: Lâmina de vidro/ITO comercial. Fonte: Figura retirada de Quirino.¹⁰³ 43
- Figura 13: Padrões utilizados para proteção da área de ITO desejado. Figura produzida pelo próprio autor. 43
- Figura 14: Prensa utilizada para transferir o toner para o ITO(à esquerda) e padrão desejado de Toner aderido ao ITO (à direita). Figura produzida pelo próprio autor (à esquerda) e figura retirada de Quirino¹⁰³ (à direita)..... 43
- Figura 15: Pasta de zinco sobre o conjunto vidro/ ITO/ toner. Figura retirada de Quirino.¹⁰³ 44
- Figura 16: Remoção da pasta de zinco com solução de ácido clorídricoFigura retirada de Dias.¹⁰⁴ 44
- Figura 17: Padrão de ITO remacente após a corrosão. Figura retirada de Quirino.¹⁰³ 44
- Figura 18: Conjunto de Glove boxes: à esquerda o sistema de deposição por spin coating e à direita sistemas de deposição por sputtering e evaporação térmica resistiva. 46
- Figura 19: Processos de deposição do spincoating: a) plataforma giratória; b) deposição da solução no substrato; c) acionamento da plataforma giratória; d) material depositado sobre o substrato. Figura retirada de Quirino.¹⁰³ 47
- Figura 20: (a) Máscara para deposição de alumínio; (b) pellets de alumínio utilizados na evaporação térmica; (c) camara de evaporação térmica. Figura produzida pelo próprio autor. 47
- Figura 21: (a) Exemplo de um espectro de absorção; (b) Espectro da $ahv1r$ em função de $(h\nu)$ utilizando transição direta (à direita). Figura produzida pelo próprio autor. 49
- Figura 22: Eletrodo de trabalho, contra eletrodo e eletrodo de referência na solução de KCl. Figura produzida pelo próprio autor. 50
- Figura 23: Ilustração de determinação do potencial de ionização por meio de um voltamograma. Figura produzida pelo próprio autor. 51
- Figura 24: Tipos de vibrações decorrentes da interação do espectro eletromagnético na região do infravermelho e a molécula analisada. Figura produzida pelo próprio autor. ... 52

Figura 25: Ilustração do espectro de infravermelho. Figura produzida pelo próprio autor.	52
Figura 26: Esquema do sistema de microscopia de força atômica. Figura retirada de Ferreira. ¹¹¹	53
Figura 27: Espectro de absorção UV-VIS do óxido e grafeno e do óxido de grafeno funcionalizado com potássio em solução. Figura produzida pelo próprio autor.	55
Figura 28: Gráfico da curva de Tauc usada para estimar o gap óptico do GO e do K-GO. O coeficiente 0.5 indica que foram consideradas as transições indiretas, e as retas em preto extrapolam o trecho com comportamento linear para determinarmos o valor do gap óptico. Figura produzida pelo próprio autor.....	56
Figura 29: (a) Voltamograma dos dois compostos, GO e KGO, juntos; (b) Ampliação da curva de oxidação do K-GO com a interseção para obter o potencial de ionização; (c) Ampliação da curva de oxidação do GO com a interseção para obter o potencial de ionização. Figura produzida pelo próprio autor.....	57
Figura 30: Microscopia eletrônica de varredura: (a) do filme de GO; (b) do filme de KGO; (c) da análise de EDS no filme de KGO. Figura produzida pelo próprio autor.	59
Figura 31: Difratoograma do óxido de grafeno e do óxido de grafeno funcionalizado com potássio. Figura produzida pelo próprio autor.	60
Figura 32: Difratoograma do carbonato de potássio (K_2CO_3). Figura produzida pelo próprio autor.....	61
Figura 33: (a) Espectros FT-IR-ATR das amostras sólidas do óxido de grafeno. Figura retirada de Lima; ⁷² Espectro FT-IR da amostra sólida do K-GO obtido da mistura de brometo de potássio (KBr) com o pó do K-GO. Posteriormente esse material foi submetido a altas pressões para formar uma pastilha.	63
Figura 34: Curvas características de densidade de corrente-tensão (JxV) para os dispositivos confeccionados variando a camada transportadora de elétrons. Figura produzida pelo próprio autor.	64

- Figura 35: Diagrama de energia dos materiais que foram utilizados na confecção dos dispositivos. Figura produzida pelo próprio autor. 66
- Figura 36: Espectro de absorção UV-VIS característico das nanopartículas de prata. Figura produzida pelo próprio autor. 68
- Figura 37: Espectro de absorção UV-VIS do PEDOT:PSS e do PEDOT:PSS com a inserção da prata recoberta. Figura produzida pelo próprio autor. 69
- Figura 38: Imagem de microscopia de força atômica (AFM) do filme de PEDOT:PSS com a adição de nanopartículas de prata recoberta. Figura produzida pelo próprio autor. 69
- Figura 39:(a)Microscopia eletrônica de varredura para as nanopartículas presentes no PEDOT:PSS; (b) Espectro de EDS do PEDOT:PSS na região com nanopartícula de prata (em vermelho) e fora da região com nanopartículas (em azul). Figura produzida pelo próprio autor. 70
- Figura 40: Curvas características de densidade de corrente-tensão (JxV) para os dispositivos confeccionados variando a camada transportadora de buracos. Figura produzida pelo próprio autor. 71
- Figura 41: Confinamento da luz devido a adição de nanopartículas recobertas. Figura retirada e adaptada de Notarianni.¹⁰¹ 73

Lista de Tabelas

Tabela 1: Descrição dos tipos de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs). Tabela e Figuras elaboradas pelo próprio autor.	21
Tabela 2: Parâmetros obtidos a partir das caracterizações elétricas dos melhores dispositivos fabricados usando diferentes ETLs. Tabela produzida pelo próprio autor....	65
Tabela 3: Parâmetros obtidos dos dispositivos fabricados com PEDOT:PSS e com nanopartículas de prata adicionadas ao PEDOT:PSS.....	72

Lista de Símbolos

PFCs : perfluorcarbonetos

PET : Polietileno tereftalato

TCOs: óxidos transparentes e condutores

TO: Óxido de Estanho

ITO: Óxido de Índio Estanho

FTO: Óxido de Estanho Dopado com Flúor

HOMO: Último Orbital Molecular Ocupado (do inglês Highest Occupied Molecular Orbital)

LUMO: Primeiro Orbital Molecular Desocupado (do inglês Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

Eg: energia de *gap* do material

τ_0 : tempo de vida

L_D : comprimento de difusão

R_s : resistências em série

R_p : resistências em paralelo

I_L : representa a corrente fotogerada

I_0 : corrente de saturação reversa do diodo

q : carga do elétron

k : constante de Boltzmann

FF : fator de preenchimento

I_{sc} : corrente de curto-circuito

V_{oc} : tensão de circuito aberto

$P_{m\acute{a}x}$: potência máxima

$V_{m\acute{a}x}$: tensão máxima

$I_{m\acute{a}x}$: corrente máxima

PEDOT:PSS : poli (3,4-etilenodioxitiofeno) poliestirenosulfonato

PCBM: fenil-C61-butırnico ácido metil ester

P3HT: poli(3-hexiltiofeno)

GO: óxido de grafeno

K-GO: óxido de grafeno funcionalizado com potássio

Ag@SiO₂: nanoparticulas de prata revestidas de dióxido de silício

1 Introdução

1.1 A Problemática da Energia

No decorrer das últimas décadas, as mudanças climáticas tem chamado a atenção de todo o mundo para as consequências do aquecimento global devido à crescente taxa de emissão de gases do efeito estufa.¹ Os gases do efeito estufa são compostos principalmente por dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), o óxido nitroso (N₂O) e pelos perfluorcarbonetos (PFCs, do inglês perfluorocarbons). Esses gases impedem que o calor seja dissipado para o espaço, mantendo assim a radiação infravermelha contida na superfície terrestre, gerando o efeito estufa.² O aumento dos gases de efeito estufa estão relacionados principalmente à queima de combustível fósseis por veículos e também para geração de energia elétrica. Atualmente mais de 75% do total da energia gerada no mundo é oriunda da queima de combustíveis fósseis e apenas uma pequena parcela de 19,3% são oriundas de fontes renováveis, como pode ser observado na Figura 1.³ São consideradas fontes de energia renováveis a energia eólica, solar, hidrelétrica, geotérmica, maré, e a energia obtida a partir de biocombustíveis e biomassas. É importante destacar que as fontes de energia obtidas a partir da biomassa e biocombustíveis não são consideradas fontes de energia limpa pois a queima desses materiais colabora para o aumento dos gases de efeito estufa.^{4,5}

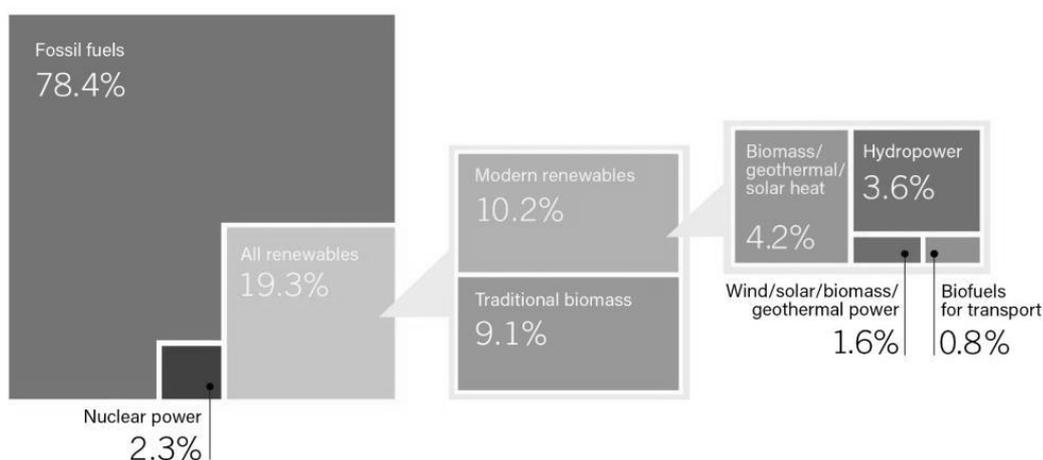


Figura 1 :Esquema mostrando a porcentagem estimada da geração de energia em 2015. Figura retirada e adaptada de renewables interactive map.³

A energia solar é considerada limpa e renovável. Apesar de seu custo de produção ser ainda mais alto em relação às suas concorrentes, o uso da energia proveniente do sol é

considerada uma alternativa bastante promissora, não apenas por se tratar de um recurso renovável e inesgotável, mas também por ser viável em todas as regiões do planeta. Estima-se uma incidência energética de área de 10.000 vezes o consumo mundial anual.⁶ Por esses fatores é razoável pensar que a energia solar é uma alternativa viável para a matriz energética. Desta forma, cresce cada vez mais a busca por novos dispositivos fotovoltaicos (dispositivos capazes de converterem luz solar em energia elétrica).^{7,8}

As tecnologias de confecção dos dispositivos fotovoltaicos ou células solares podem ser divididas em três gerações. A primeira geração engloba os dispositivos de silício (Si) monocristalino, que são sistemas que ocupam grandes áreas e possuem custos de fabricação bastante elevados.⁹ No entanto, as células da primeira geração ainda detêm grande parte do mercado devido aos elevados valores de eficiência que podem ser alcançados com esses dispositivos.

A segunda geração de células solares está baseada no uso de filmes finos de materiais que apresentam propriedades fotovoltaicas, estas células solares foram desenvolvidas no intuito de se otimizar os processos e reduzir os custos de produção em relação às células da primeira geração. Como exemplo, podemos citar as células de Si policristalino e de telureto de cádmio (CdTe). Apesar dos materiais usados nestas células solares permitirem a redução dos custos e facilitarem os processos de manufatura, estes dispositivos apresentam eficiências inferiores às células de Si monocristalino.⁹

A terceira geração surgiu para tentar reverter as dificuldades apresentadas pelas anteriores, como os elevados custos de produção, as baixas eficiências da segunda geração e a pouca flexibilidade dos diversos materiais cristalinos e policristalinos, o que dificulta sua implementação sobre superfícies irregulares, por exemplo. Para isso, inúmeras pesquisas vêm sendo desenvolvidas para obter materiais que apresentem custos de fabricação relativamente reduzidos e que permitam a fabricação de dispositivos com eficiências comparáveis às células de Si monocristalino.^{10,11}

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs, do inglês *Organic Photovoltaic Devices*) são dispositivos capazes de gerar energia elétrica a partir da absorção no espectro eletromagnético por uma camada de um filme fino polimérico fotoativo, geralmente denominada de camada ativa.¹² No geral, estes polímeros são processáveis em solução e, portanto, compatíveis com técnicas de deposição como o *spincoating* e *roll-to-roll* (R2R), que são fundamentais quando se pretende fabricar OPVs sobre substratos flexíveis. Comparada às gerações anteriores, os OPVs apresentam inovações em relação aos inúmeros compostos orgânicos disponíveis, além da diversidade de arquiteturas que podem

ser fabricadas a fim de melhorar suas “performances” e eficiências.¹³ Apesar de suas vantagens, as OPVs ainda apresentam instabilidades operacionais quanto expostas ao ar, principalmente devido ao oxigênio, água e outros componentes atmosféricos, por exemplo.^{14,15} Assim, se faz necessário a contínua pesquisa na busca por estruturas de fácil produção que apresentem elevadas eficiências e estabilidades a fim de que as OPVs sejam definitivamente implementadas no mercado, a exemplo das células de Si cristalino.

1.2 Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos (OPV's)

1.2.1 Estruturas das OPVs

Podemos dizer que todo dispositivo fotovoltaico é o resultado da junção de filmes finos e possui uma arquitetura típica como representado na Figura 2.



Figura 2: Arquitetura simplificada de uma OPV. Figura produzida pelo próprio autor.

Podemos identificar a função de cada uma dessas camadas, por hora de forma simplificada, da seguinte forma: O substrato é responsável por sustentar as camadas adjacentes e também, na maioria dos casos, permitir a passagem de luz externa para dentro do dispositivo. Como substrato, pode se utilizar vidro ou outros materiais flexíveis como o Polietileno tereftalato (PET)¹⁶, por exemplo.

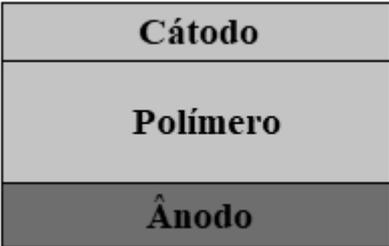
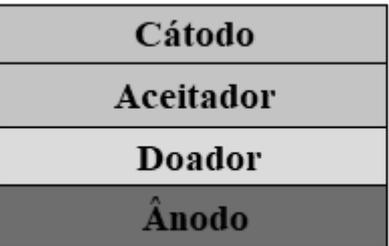
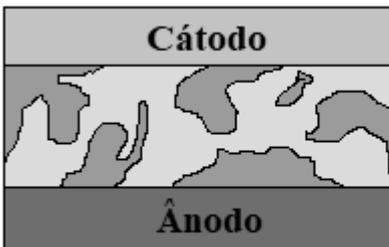
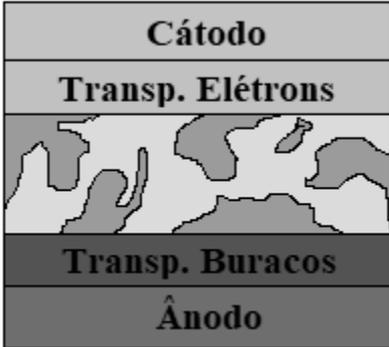
A camada ativa é, formada, em geral, pela junção de dois semicondutores, um doador de elétrons (transportador de buracos) e outro aceitador de elétrons (transportador de elétrons). Os doadores de elétrons são materiais com baixo potencial de ionização, em outras palavras, possuem excesso de elétrons e são facilmente oxidados. Em contrapartida os aceitadores de elétrons tem alta afinidade eletrônica, ou seja, têm escasses de elétrons e são facilmente reduzidos.¹⁷ Essa junção é ativa e é nela que ocorrem as excitações excitônicas, ou seja, ocorrem a formação de éxcitons, cuja definição apropriada será feita quando abordarmos em detalhes o processo de transporte de cargas em OPVs. Por ora, é

suficiente entender o éxciton como um par ligado elétron-buraco fotoinduzido pela incidência de luz externa. Porém, é na interface entre os dois semicondutores, um aceitador e outro doador de elétrons, que ocorrem os processos de dissociação dos éxcitons. Posteriormente as cargas dissociadas migram até os eletrodos fornecendo corrente para o circuito externo. As cargas positivas são transportadas inicialmente do semiconductor doador de elétrons em direção ao ânodo, enquanto que os elétrons são transportados inicialmente pelo semiconductor em direção ao cátodo. A expressão “inicialmente transportada” foi empregada devido ao fato de que em dispositivos orgânicos, podem existir outros semicondutores entre a camada opticamente ativa e os eletrodos.¹⁸ Assim, se este for o caso, o transporte de cargas se inicia nos semicondutores da camada ativa, mas antes de chegar aos eletrodos devem ainda ser conduzidas pelos semicondutores adjacentes.

Por fim, o ânodo é responsável por recolher as cargas positivas (os buracos). Este deve ser transparente para que a luz externa o atravesse e possa atingir a camada ativa. Como exemplos típicos de materiais utilizados como ânodo temos os TCOs - *Transparent Conducting Oxides* (sigla para óxidos transparentes e condutores), tais como o óxido de índio-estanho, o óxido Estanho dopado com flúor (FTO) e o óxido de estanho (TO) e etc.¹⁹ O cátodo, por sua vez, é responsável por recolher os elétrons. Um exemplo de material utilizado é o alumínio. Porém, é possível que o cátodo seja também formado por um material transparente. Dessa forma é possível a criação de OPVs em que ambos os eletrodos sejam transparentes, dando origem à dispositivos como as chamadas “janelas inteligentes” que de dia deixam passar boa parte da iluminação para ambientes interiores, mas que geram energia durante este período.

As células solares podem ser estruturados de diversas formas, entre elas, podemos destacar os dispositivos monocamada, heterojunção de bicamada e bulk de heterojunção ou blenda e bulk de heterojunção com multicamadas, como ilustrado na Tabela 1.

Tabela 1: Descrição dos tipos de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs). Tabela e Figuras elaboradas pelo próprio autor.

Tipos de Estrutura	Descrição	Representação
Monocamada	Há apenas uma camada fotossensível.	 <p>Camada Ativa</p>
Heterojunção de bicamada	Utiliza dois polímeros com diferentes afinidades eletrônicas e potencial de ionização na camada ativa. Ou seja, são depositadas sequencialmente formando uma interface entre dois filmes do tipo planar. ²⁰	 <p>Camada Ativa</p>
Bulk de Hetrojunção	Parte do mesmo princípio do dispositivo Planar, porém os dois materiais são misturados em uma determinada proporção e dissolvidos em um solvente comum. ²⁰	 <p>Camada Ativa</p> <p>■ Aceitador □ Doador</p>
Bulk de Hetrojunção com Multicamadas	Utiliza camadas extras entre a camada ativa e os eletrodos, geralmente materiais que apresentam boa condutividade elétrica. A finalidade dessas camadas adicionais é aumentar a dissociação dos portadores, além de contribuir com a condução dos portadores de cargas Livres foto-geradas até o eletrodo.	 <p>Camada Ativa</p> <p>■ Aceitador □ Doador</p>

1.2.2 Processos de Conversão de Energia em OPV's

1.2.2.1 Sistemas Conjugados

Como já dito anteriormente, a camada ativa de um dispositivo orgânico fotovoltaico é geralmente composta pela mistura ou sobreposição de dois semicondutores orgânicos. Aqui, vamos tomar um tempo para descrever as propriedades semicondutoras desses materiais. Existem duas classes de semicondutores orgânicos: materiais com baixo peso molecular tais como oligômeros, cristais líquidos, corantes, fulereno, nanotubos de carbono, grafeno e etc) e os polímeros.¹⁷ Os polímeros são moléculas com uma longa cadeia, formada pela repetição de unidades mais simples, os monômeros.²¹ Para OPVs e também para outros dispositivos orgânicos, uma diferença importante entre essas classes de materiais está na forma como são processados para a formação de filmes finos. Os sistemas moleculares são, em geral, depositados por evaporação ou sublimação em sistemas de alto vácuo em fase gasosa por técnicas termo-resistivas, por exemplo. Já os materiais poliméricos são depositados em fase líquida a partir de soluções por técnicas de cobertura como spin-coating, pulverização, impressão etc. Nas seções posteriores serão dados mais detalhes de como formar filmes finos com estes compostos.

As propriedades semicondutoras desses materiais estão relacionadas com a ligação alternada entre ligações duplas e simples dos átomos de carbono. A essa alternância de ligação entre os átomos de carbono se dá o nome de sistema conjugado.^{22,23} A Figura 3 mostra alguns exemplos de polímeros conjugados bastante utilizados na fabricação de células fotovoltaicas.

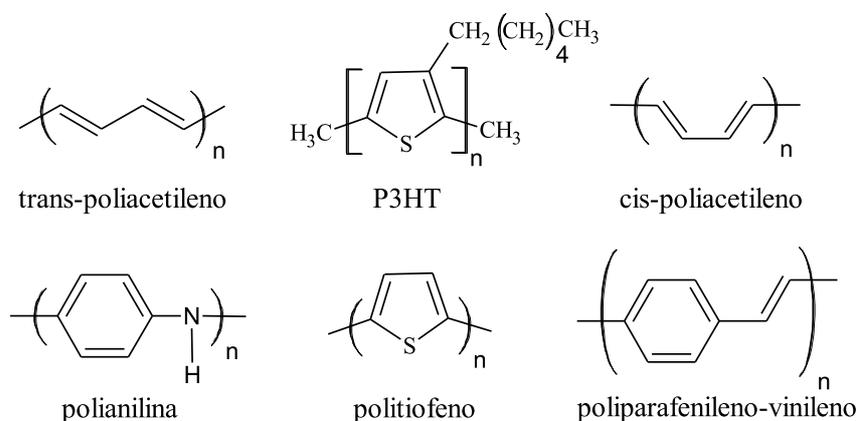


Figura 3: Representação da estrutura de alguns polímeros conjugados, contendo a alternância de ligação simples e duplas entre os átomos de carbono. Figura retirada e adaptada de Coutinho.²⁴

Nesses sistemas, os orbitais eletrônicos sp^2 formam um triângulo no plano e os orbitais p_z estão perpendiculares a esse plano. A superposição dos orbitais p_z dá origem às ligações π , enquanto que a superposição dos orbitais sp^2 dão origem às ligações σ . Além disso, fazendo-se a combinação linear de orbitais atômicos por funções de subtração e funções de adição, podemos claramente dizer que a função de onda adição resulta num orbital molecular ligante e a subtração num orbital molecular antiligante. Estes orbitais são representados pelas letras gregas σ e π (orbitais ligantes) e σ^* e π^* (orbitais antiligantes), respectivamente. As ligações σ e σ^* resultam da combinação de orbitais $1s$ e $2p_x$, e as ligações π e π^* resultam da combinação de orbitais $2p_y$ e $2p_z$, como representado na Figura 4.²⁵

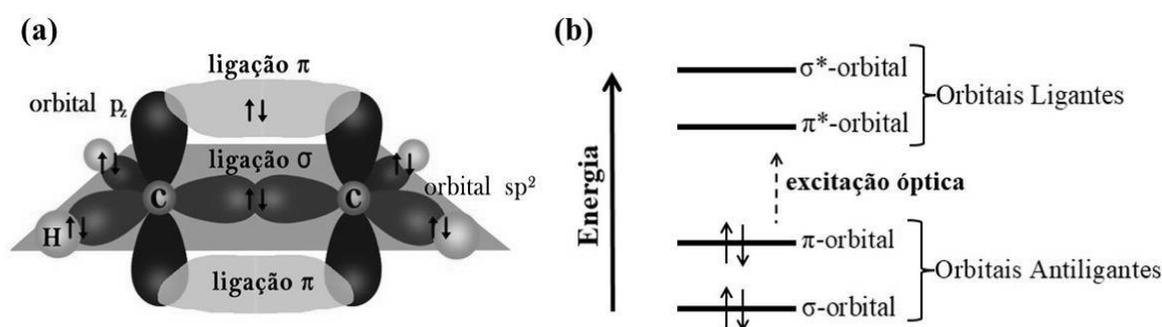


Figura 4: Estrutura eletrônica conjugada da molécula de eteno (C_2H_4). Em (a) esquema dos orbitais sp^2 e p_z das ligações π e σ dos átomos de carbono. Em (b) o diagrama de níveis de energia do sistema conjugado π . Figura retirada e adaptada de Coutinho.²⁴

As transições eletrônicas entre π e π^* pelas regras de seleção quântica (simetria e paridade) possuem excitação no intervalo de energias compreendido entre 1,5 e 3,2 eV – (aproximadamente 826 nm e 387 nm, respectivamente) o que faz com que estes materiais conjugados tenham absorção de luz na faixa do visível.^{26,27} Desta forma, a escolha de materiais conjugados têm impacto direto na absorção de luz solar num sistema OPV. Além disso, a natureza dessas ligações tem interações intermoleculares regidas por ligações de Van de Waals e são mais fracas quando comparadas, por exemplo às ligações covalentes dos semicondutores inorgânicos. Isso implica diretamente em muitas diferenças nas propriedades mecânicas, eletrônicas, ópticas e termodinâmicas entre os semicondutores orgânicos e os inorgânicos, como por exemplo, menor dureza, menor ponto de fusão, menor mobilidade de cargas e etc.^{17,28} Mesmo assim, o contínuo desenvolvimento de novas técnicas de processamento e deposição de filmes finos, bem como a síntese de novos polímeros e compostos orgânicos, têm impulsionado a durabilidade e eficiência dos

produtos da eletrônica orgânica como um todo em direção à equiparação aos melhores dispositivos inorgânicos.

1.2.2.2 Absorção de Fótons

A existência de diversos orbitais π em uma cadeia polimérica infinita leva a uma deslocalização dos elétrons nesta cadeia. As interações entre os orbitais π (ocupados) dá origem ao nível de HOMO (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) do material e as interações entre orbitais π^* (desocupados) dá origem ao LUMO (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) do material, que a grosso modo podemos fazer uma analogia com a banda de valência e a banda de condução nos semicondutores inorgânicos, respectivamente.^{20,29} A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO de um semicondutor orgânico dá-se o nome de energia de *gap* do material (E_g) (ou largura de banda proibida).

Esses conceitos impactam nos processos fotofísicos que ocorrem durante uma excitação óptica. Para entender isso, podemos analisar processos de transições verticais que podem ser ilustradas pelo Diagrama de Jablonski (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**).

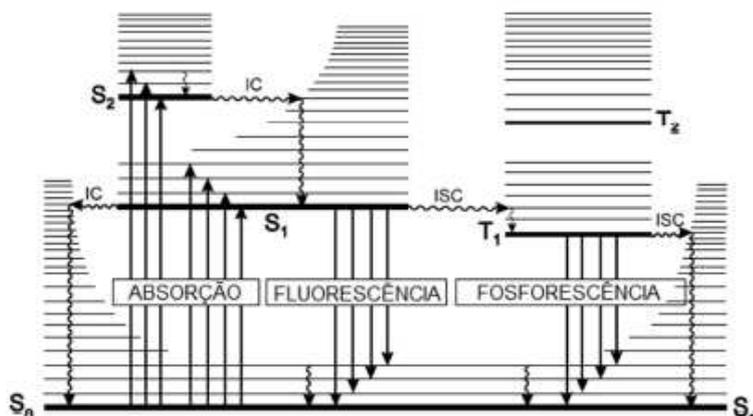


Figura 5: Diagrama de Jablonski: representação gráfica dos estados eletrônicos de uma molécula e das transições entre esses estados. Figura retirada e adaptada de yoshioka.³⁰

Durante uma excitação óptica do LUMO o elétron é promovido para os estados de singlete ou tripleto dando origem a éxcitons de singlete e éxcitons de tripleto respectivamente (respeitadas as regras de seleção da mecânica quântica) e além disso, os elétrons excitados podem acoplar com fônons (modos normais vibrônicos da molécula) em um processo dissipativo que também tem consequências nas propriedades de transporte do

semicondutor orgânico. Analisando de forma simples o diagrama de Jablonski, é possível identificar alguns processos de transferência de energia na molécula (sistema conjugado), tais como absorção de fótons, conversão interna de energia, decaimento radiativo dos estados de singlete (fluorescência), transferência de energia intersistema, decaimento radiativo dos estados de tripleto (fosforescência) além dos decaimentos não radiativos já mencionados, entre outros.

No diagrama de Jablonski, S_0 representa o estado fundamental de energia, S_1 e S_2 são os estados eletrônicos de singletos (estados com apenas um valor possível de energia), e T_1 e T_2 são os estados tripleto (estados com três valores possíveis para energia). A cada um destes níveis energéticos, estão associados diversos estados vibracionais. Quando ocorre a excitação da molécula por radiação incidente, os elétrons são promovidos de seu estado fundamental em S_0 para um nível de maior energia S_n ($n = 1, 2, \dots$), sendo que cada um dos níveis S_n ainda possuem diversos níveis vibracionais. Para isolantes e semicondutores, a ausência do elétron excitado no estado fundamental (HOMO) deixa uma lacuna ou “buraco”.

Se os elétrons forem promovidos para estados mais energéticos, como S_2 por exemplo, existe a probabilidade desses elétrons decair para S_1 através da conversão interna, decaimento não radiativo que ocorre entre dois níveis de mesma multiplicidade de spin. A partir de então, podem ocorrer as transferências de energia por vários mecanismos: (i) os elétrons podem decair para S_0 de forma radiativa, denominado fluorescência, ou (ii) podem decair para o estado fundamental de forma não radiativa através de relaxação vibracional; (iii) os elétrons em S_1 podem ainda ser transferidos para o estado tripleto T_1 através de um cruzamento intersistema e de T_1 podem (iv) decair radiativamente em forma de fosforescência ou ainda (v) decair de forma não radiativa por meio de um cruzamento intersistema de T_1 a S_0 . Num cruzamento intersistema o elétron sofre inversão de spin e a necessidade de inverter-se o spin torna o fenômeno de fosforescência significativamente mais lento que o de fluorescência.. Os éxcitons produzidos obedecem à estatística de spin para estados excitados, formando éxcitons de singlete e éxcitons de tripleto na proporção 1:3, mas apenas as relaxações de singlete conservam o spin e produzem fluorescência.^{31,32} Assim, a excitação do estado S_0 para T_1 é uma transição proibida, com baixa probabilidade de ocorrência.

Entendido estes processos energéticos, podemos dar um passo à frente nos efeitos que decorrem da absorção de luz. Para semicondutores, então, um elétron livre e um buraco livre são criados sempre que um fóton de energia maior do que a largura da banda proibida

é absorvido pelo material e essas cargas livres podem dar origem a um par ligado elétron-buraco. Um elétron e um buraco podem ser mantidos juntos pela atração eletrostática, da mesma forma que um elétron e um próton são mantidos juntos no átomo de hidrogênio. Um par ligado elétron-buraco é chamado de éxciton. Um éxciton se comporta como uma quase-partícula, ou seja, pode se mover e transportar energia, mas não transporta carga, já que eletricamente neutro. Deste último ponto de vista o éxciton é semelhante ao pósitronio, formado por um elétron e um pósitron. Os éxcitons podem se formar em qualquer substância isolante ou semicondutora. Todos os éxcitons são instáveis em relação ao processo de recombinação, no qual o elétron e o buraco se aniquilam mutuamente liberando a energia de ligação do éxciton³³

Os éxcitons podem ser classificados em dois tipos devido a sua energia de ligação: éxciton de Wannier ou Frenkel.³⁴ Semicondutores com baixa energia de ligação entre o par elétron-buraco, como é o caso do silício, por exemplo, é classificado como éxciton do tipo Mott-Wannier. No caso dos semicondutores orgânicos a energia de ligação é alta resultando em éxcitons extremamente localizados. A esse tipo de éxciton se dá o nome de éxciton de Frenkel. Uma alta energia de ligação resulta em um curto tempo de vida (τ_0) e por consequência um pequeno comprimento de difusão (L_D). Devido ao fato do comprimento de difusão do éxciton ser pequeno nos semicondutores orgânicos a separação entre o doador de elétrons e o aceitador de elétrons deve ser otimizada para reduzir a probabilidade de recombinação (aniquilação) na camada ativa.²⁴

No caso específico de OPVs, esse aniquilamento é indesejável e para que isso não ocorra, se faz necessário a difusão desses éxcitons até a interface com o semicondutor aceitador de elétrons e a subsequente dissociação dos éxcitons em portadores livres. A dissociação do éxciton se dá pela transferência do elétron do material doador para o material aceitador via transferência foto induzida, como demonstrada por Sariciftci et. al.³⁵

Podemos definir então que o princípio de funcionamento dos dispositivos fotovoltaicos depende do fenômeno físico conhecido como fotocondutividade, ou seja, a variação de condutividade do material semicondutor quando exposto à radiação luminosa. A fotocondutividade se dá quando a densidade de elétrons promovidos a banda de condução (LUMO) por meio da interação com os fótons incidentes é significativamente superior à concentração dos elétrons excitados termicamente. Sua magnitude depende do número de portadores produzidos ou fotogerados (eficiência interna) e da mobilidade desses portadores durante o transporte. A mobilidade dos portadores, por sua vez, depende principalmente da densidade de estados eletrônicos do material. O tempo de duração da

fotocondutividade depende do tempo de exposição do material à radiação e do tempo de vida das espécies excitadas.³⁰

1.2.2.3 Transporte e Coleta de Carga

Devido à conjugação, os elétrons π são muito mais móveis que os elétrons σ e mesmo considerando uma delocalização menor das funções de onda eletrônicas entre as moléculas vizinhas, estes elétrons podem saltar de sítios para sítios entre os átomos de carbono desde que a barreira de energia potencial seja baixa se comparado ao potencial de ionização. A esse mecanismo é dado o nome de condução por *hopping*, saltos em inglês.^{36–38} Além disso, o transporte de carga nos polímeros/sistemas conjugados é um processo complexo que depende da estrutura de bandas (HOMO – LUMO) e das interfaces semicondutor–semicondutor, semicondutor-metal entre outros.^{39–41} Como consequência da soma desses fatores e da fraca delocalização eletrônica, os semicondutores eletrônicos ainda se distinguem dos inorgânicos em alguns pontos. No caso de um semicondutor cristalino, a energia dos fótons incidentes excita diretamente os elétrons da banda de valência para a banda de condução, dando origem aos portadores de carga livres de sinais opostos (fotogeração intrínseca) seguido da rápida dissociação dos éxcitons fotogerados. Além disso, como vimos, existem nos semicondutores orgânicos cristalinos estados bem definidos de *spin* de singlete e tripleto, como em moléculas isoladas, que impacta diretamente na fotofísica da molécula.²⁸ Em semicondutores inorgânicos, há a formação de éxcitons com maior energia de ligação entre eles, sendo que neste caso a dissociação ocorre por processos secundários (fotogeração extrínseca), como por exemplo através da ação do campo elétrico externo, da interação dos pares com as cargas na interface material/eletrodos com defeitos e impurezas do próprio material e transferência de carga entre moléculas doadoras e aceitadoras.^{42–46} Em semicondutores orgânicos, entretanto, tais processos não são bem definidos e falta ainda uma convergência de informações acerca das suas características e sobre o valor de suas energias de ligação, embora seja aceito que podemos, em princípio, aceitar a ideia de que há formação de éxcitons em sua estrutura.^{36,47}

A eficiência no transporte de carga também é limitada pelos estados energéticos localizados, em que as cargas permanecem mais tempo aprisionadas neles do que participando da condução. Estes estados são denominados traps.^{48,49} Os traps tornam o transporte menos eficiente por reduzir a mobilidade de carga, reduzir a estabilidade e tempo de operação dos dispositivos. A origem desses traps nos semicondutores orgânicos é motivo de bastante discussão. De forma geral, sua origem é atribuída a defeitos na cadeia

polimérica, defeitos na formação do filme fino, impurezas restante da síntese ou contaminação do ambiente.^{50,51}

A etapa final de fotoconversão se dá pela coleta de cargas pelos respectivos eletrodos. Se a eficiência de extração dessas cargas for baixa, as cargas se acumulam na interface semiconductor-metal criando um campo elétrico que limitará ainda mais a extração de cargas. Nessa região há também uma elevada taxa de recombinação de cargas, levando a redução da eficiência de conversão.⁵² A função trabalho dos materiais utilizados como eletrodos, bem como a suas condutividades, determinam a barreira para injeção ou coleta de cargas. Uma maneira de se evitar ou diminuir esses efeitos negativos pode ser conseguido pela inclusão de camadas intermediárias para transportar os elétrons e os buracos até seus respectivos eletrodos. Este é o caso dos dispositivos multicamadas, onde há a inserção de uma camada transportadora de elétrons e/ou transportadora de buracos, além de camadas injetoras ou bloqueadoras de cargas, que também são uma opção.^{20,53,54} É justamente neste ponto que reside este trabalho. Fazer uma primeira análise no impacto da modificação das camadas transportadoras de cargas na eficiência de células fotovoltaicas. Voltaremos a esse assunto em breve, é preciso, primeiro, definir como caracterizar estes dispositivos.

1.2.3 Circuito Equivalente

A caracterização dos dispositivos fotovoltaicos se dá pela análise da resposta elétrica destas células sob iluminação solar. Essa não é uma condição única, mas necessária. Isso se dá pela análise de uma curva corrente versus tensão do dispositivo em duas situações: na ausência de luz (escuro) e sob iluminação (radiação solar em condições específicas). Para melhor entender o comportamento das curvas I-V características, é comumente utilizado modelos de circuito equivalente para OPVs.

A Figura 6 apresenta o circuito equivalente para uma célula fotovoltaica, onde o diodo D representa o funcionamento da célula solar no escuro. Como vimos, os portadores de carga não se movimentam facilmente no dispositivo. À essa dificuldade no transporte associamos resistências, uma em série (R_s) e a outra em paralelo (R_p) ao circuito equivalente.

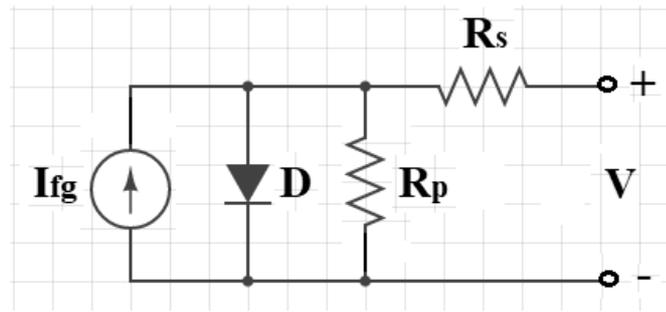


Figura 6: Circuito equivalente de um dispositivo fotovoltaico. Figura produzida pelo próprio autor.

A resistência em série se origina devido a própria resistência dos materiais utilizados no dispositivo. A R_s afeta a corrente de curto-circuito e conseqüentemente o fator de preenchimento da OPV, fatores que serão discutidos na próxima subseção. A resistência em paralelo é causada pelas impurezas e defeitos na estrutura, principalmente nas proximidades das bordas, produzindo um caminho para corrente de fuga. Ela interfere diretamente na tensão de circuito aberto e no fator de preenchimento.⁵⁵

A equação da curva característica de uma célula solar pode ser descrita, como:

$$I = I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{q(V + IR_s)}{nkT}\right) - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_p}, \quad \text{Eq. 1}$$

Onde I_L representa a corrente fotogerada, I_0 corrente de saturação reversa do diodo, q a carga do elétron, k a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e V a tensão aplicada.

1.2.4 Curva I x V

Para entender o comportamento da curva característica de uma célula solar, considere um diagrama de bandas rígidas de um dispositivo monocamada na presença de luz, como ilustrado na Figura 7. Neste exemplo o ITO e o Alumínio são usados como eletrodo, mas o raciocínio descrito a seguir serve para outros eletrodos também.

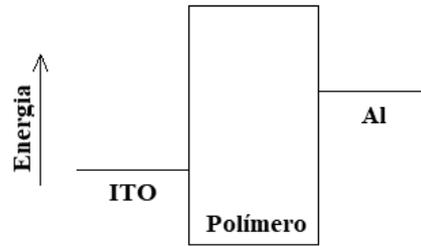


Figura 7: Diagrama de bandas rígidas simplificado para um dispositivo onde os eletrodos são o ITO e o alumínio, e a camada fotoativa é composta por um polímero semiconductor. Figura retirada e adaptada de Yoshioka.³⁰

Neste dispositivo, as cargas livres são conduzidas ao circuito externo pelo campo elétrico intrínseco (\vec{E}_{int}) do dispositivo gerado pela diferença de função trabalho entre os eletrodos metálicos e a carga elementar, equação 2. Este potencial é conhecido *built-in* (V_b) e responsável pelo efeito fotovoltaico.⁵⁶

$$V_b = \frac{\phi_{cátodo} - \phi_{ânodo}}{q} \quad \text{Eq. 2}$$

O campo elétrico resultante (\vec{E}_R) é a soma do campo elétrico aplicado (\vec{E}_{apl}) com um campo elétrico intrínseco (\vec{E}_{int}). Quando se aplica uma tensão negativa (V_{apl}) maior que V_b , o dispositivo se polariza no modo reverso, polarizando o ITO negativamente e o alumínio, polarizado positivamente. Quando $V_{apl} = V_b$ o campo resultante é zero e quando se aplica uma tensão positiva maior que V_b , o dispositivo se polariza no modo direto, polarizando o ITO positivamente e o alumínio, polarizado negativamente (Figura 8a-c).

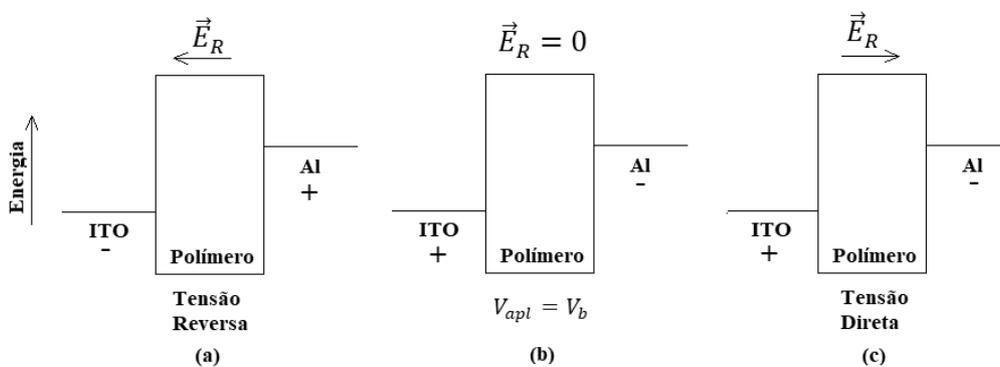


Figura 8: Diagramas de energia. (a) Tensão reversa aplicada; (b) Tensão direta aplicada igual ao potencial de built-in; (c) Com o aumento da polarização, surge uma corrente elétrica em tensão direta. Figura retirada e adaptada de Yoshioka.³⁰

No início da polarização, no entanto, tem-se uma baixa densidade de corrente total, isso é devido a baixa densidade de portadores disponíveis, uma vez que para ter início à condução de corrente, primeiro elétrons e buracos devem ser injetados pelas barreiras de potencial de interface semiconductor-metal. A barreira energética existente entre a interface eletrodo/material semiconductor (barreira Schottky) deve ser minimizada, a fim de melhorar a eficiência de coleta de cargas pelos eletrodos, garantindo que maior parte da energia luminosa seja convertida em corrente ou tensão elétrica.⁵⁷

Podemos acompanhar o raciocínio do que acontece nos três momentos descritos acima (Figura 8a-c) através da análise da Figura 9. A Figura 9 mostra uma curva I-V típica de uma célula solar sob iluminação e está dividida em três trechos (A-B, B-C, C-D).

A polarização reversa (Figura 8) compreende o intervalo entre os pontos A e B. Já o ponto B, representa o momento em que a tensão aplicada se aproxima do valor nulo. A corrente neste ponto é devido à condução das cargas foto-geradas pelo campo elétrico intrínseco criado pelos eletrodos. Essa corrente é denominada corrente de curto-circuito (I_{sc}). Ao aplicar uma tensão positiva o comportamento do dispositivo dependerá do potencial aplicado. Se a tensão aplicada for menor que o potencial de built-in ($V_{apl} < V_b$), o comportamento ainda é o mesmo do dispositivo em modo reverso. Quando potencial equivale ao potencial de built-in, figura 8b ($V_{apl} = V_b$), (neste momento no ponto C) o campo resultante é nulo ($\vec{E}_{apl} + \vec{E}_{int} = 0$), e a corrente se torna nula, sendo aplicada é então chamada de tensão de circuito aberto (V_{oc}). Para valores maiores que a tensão de circuito aberto, o dispositivo se polariza no modo direto (Figura 8c), com isso, o ITO, polarizado positivamente, e o Al, polarizado negativamente, se tornam injetor de buracos e injetor de elétrons, respectivamente. A energia necessária para injetar os elétrons e os buracos nesse caso é bem menor se comparada às energias no modo reverso e as cargas injetadas pelos eletrodos e as cargas fotos-geradas no polímero se somam resultando em correntes consideravelmente maiores.^{30,58} Esta etapa equivale ao ponto D da Figura 9.

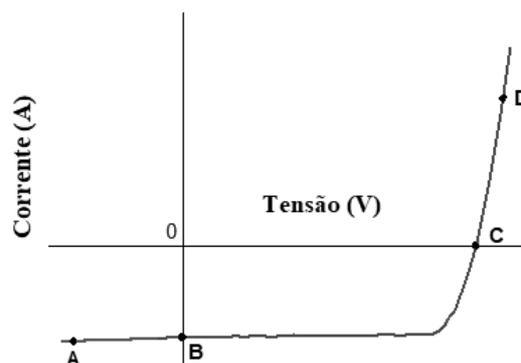


Figura 9: Curva característica de um dispositivo fotovoltaico. O ponto A representa a corrente durante a tensão reversa (negativa), o ponto B é a corrente de curto-circuito, o ponto C a tensão de circuito aberto e o ponto D a corrente no modo direto. Figura retirada e adaptada de Yoshioka.³⁰

A eficiência das células solares são calculadas como sendo a razão entre a potência elétrica máxima gerada pela potência luminosa incidente. Em outras palavras, a razão entre a corrente elétrica gerada e o número fótons absorvidos, determina a eficiência de conversão energética do dispositivo. A potência é obtida por meio das medidas de corrente e tensão (I-V) sob a presença da luz.²⁴ A Figura 10 representa a resposta elétrica de uma célula solar sob iluminação só que agora ao invés dos trechos A-D, destacamos os parâmetros obtidos por essa resposta, como, por exemplo o fator de preenchimento (FF)¹, a corrente de curto-circuito (I_{sc}), a tensão de circuito aberto (V_{oc}) e o ponto de potência máxima ($P_{máx}$) com as suas respectivas tensão máxima ($V_{máx}$) e corrente máxima ($I_{máx}$). A eficiência é calculada utilizando a equação 3.

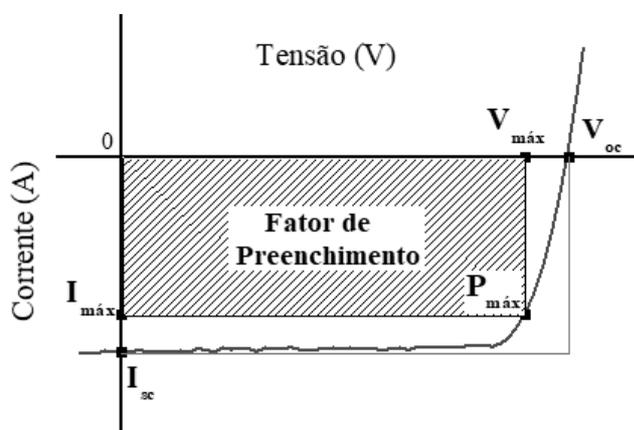


Figura 10: Curva de corrente em função da tensão aplicada realizada em um dispositivo OPV sob iluminação. Figura produzida pelo próprio autor.

¹ Sigla adotada do inglês *Fill Factor*

$$\eta (\%) = \frac{V_{m\acute{a}x} \cdot I_{m\acute{a}x}}{A \cdot G} \cdot 100 \quad \text{Eq. 3}$$

Onde a equação acima é dependente da tensão máxima, da corrente máxima, da área do dispositivo (A) e a irradiância (G).

O espectro solar padrão na superfície terrestre para fins de caracterização das células fotovoltaicas, se denomina AM1,5G. O termo AM (do inglês “Air Mass”) se refere à massa de ar que atravessa a radiação na atmosfera. Este termo acompanha um número que indica a longitude normalizada com respeito à menor longitude possível, e dez quando o sol incide diretamente. Se considera a irradiância estandar do sol na superfície da terra de 1000 W/m^2 . Este valor representa a constante solar e equivale a um “sol”. A letra G (Global) indica que se trata de luz global que abarca tanto a luz direta como a difusa. Caso haja somente incidência direta, a letra G é substituída por D. Com este parâmetro se quantifica a redução da densidade de potência de a luz solar quando esta atravessa a atmosfera.^{20,59,60}

Comumente temos:

AM0 : Incidência perpendicular no espaço. Filtro utilizado para se determinar (aqui na terra) o comportamento de células solares que serão instaladas no espaço.

AM1,5D: ângulo com respeito ao zênite de $48,2^\circ$ de forma que somente é levado em conta a absorção de luz solar com incidência normal.

Outro fator a ser analisado é o FF, que nos fornece o ponto onde o produto I-V atinge seu maior valor (a potência máxima). O FF é a razão entre a área do retângulo hachurado e o retângulo azul, mostrado na Figura 10. Na figura, observamos um retângulo menor hachurado delimitado pela curva do dispositivo sobre iluminação, a área representa a máxima potência fornecida pelo dispositivo. No retângulo maior a área representa a potência nominal.²⁰

2 Objetivos e Justificativa

Este trabalho tem como objetivo central fazer um estudo essencialmente de caráter experimental da influência das camadas transportadoras de buracos e elétrons (HTL e ETL, do inglês *Hole Transporting Layer* e *Electron Transporting Layer*, respectivamente) no desempenho de OPVs, utilizando-se como camada ativa a blenda de P3HT:PCBM como referência, para todos os dispositivos. Os eletrodos também foram matidos fixos, sendo o ITO como ânodo e o Alumínio como cátodo.

2.1 Camada Transportadora de Elétrons (ETL)

No estudo da ETL investigamos a influência de um novo nanomaterial de carbono, o óxido de grafeno (GO, do inglês *Graphene Oxide*) rico em grupos carbonila (C=O) e funcionalizado com potássio (K), que aqui denominaremos de K-GO. A elevada solubilidade em diferentes solventes, sua natureza bidimensional e fácil funcionalização devido aos diferentes grupos funcionais presentes em sua estrutura, tornam o GO e seus derivados um dos materiais mais promissores para serem utilizados como camadas extratoras de cargas em OPVs. Como já discutido ao longo da teoria, as camadas transportadoras de buracos/elétrons devem ter níveis energéticos específicos de modo a minimizar as barreiras energéticas com os eletrodos de ITO/Al, neste caso.

A fim de promover uma eficiente extração de elétrons, a ETL deve possuir uma baixa função trabalho (WF, do inglês *work function*) para garantir um bom alinhamento com o nível de LUMO do material aceitador, assim como a baixa função trabalho do eletrodo de Al. Enquanto o grafeno possui uma WF de aproximadamente -4.6 eV,⁶¹⁻⁶³ o GO possui uma WF na faixa de -4.9 eV.⁶⁴⁻⁶⁷ Além disso, diversos trabalhos mostram que esses valores são altamente dependentes do grau de oxidação, da dopagem e da estequiometria do material, por exemplo. Assim, os níveis energéticos e as propriedades optoeletrônicas do GO o situam como um promissor HTL.⁶⁸ Não obstante, uma ampla gama de estudos e pesquisas vêm sendo desenvolvidas usando GOs como HTLs em OPVs,⁶⁸⁻⁷¹ inclusive em trabalhos realizados no Grupo de Nanociência e Nanotecnologia da UFJF.⁷²

A fim de alterar a WF do GO e torná-lo um material energeticamente compatível para ser usado como ETL em OPVs, uma serie de procedimentos podem ser realizados. Resumidamente, a alta eletronegatividade dos átomos de oxigênio que compõem os grupos oxigenados presentes no GO são responsáveis pelo elevado valor da WF do GO.

Assim, uma das primeiras alternativas para reduzir a WF do GO seria fazer reduções químicas e/ou térmicas para remover parte dos grupos oxigenados da estrutura do GO,^{73,74} dando origem a um material conhecido como óxido de grafeno reduzido (r-GO, do inglês *reduced graphene oxide*). No entanto, no caso da redução térmica seria necessário reduzir o filme de GO após sua deposição sobre as camadas poliméricas que constituem a OPV, e as temperaturas necessárias para começarmos a remover os grupos oxigenados ultrapassam os 250°C.⁷⁵⁻⁷⁷ Portanto, esse processo é inviável, pois os semicondutores orgânicos degradariam devido às elevadas temperaturas necessárias no processo.

Uma outra alternativa seria preparar soluções aquosas de r-GO. Apesar de alguns trabalhos⁷⁸⁻⁸³ mostrarem que é possível preparar soluções coloidais de r-GO, cabe ressaltar que as concentrações de r-GO não são suficientemente altas para garantir a formação de filmes homogêneos. Além disso, o pH destas soluções precisam ser alterados para valores entre 11 e 12 a fim de garantir estabilidade às folhas de r-GO, podendo assim acelerar o processo de degradação dos polímeros que compõem as OPVs. Nesse sentido, as reduções químicas e/ou térmicas são meios, até o presente momento, inviáveis para se implementar o uso dos r-GOs como ETLs em dispositivos fotovoltaicos.

A funcionalização do GO surge, então, como uma alternativa para diminuir a WF dos GOs a um nível apropriado para que este material possa ser usado como ETL em OPVs. Dada a demanda por materiais que sejam compatíveis com deposições por *spin coating* e *roll-2-roll*, a funcionalização do GO com materiais que também sejam processáveis em soluções aquosas merecem destaque. Neste sentido, alguns trabalhos tem mostrado que é possível funcionalizar os GOs com metais como o cério⁸⁴ e o lítio⁸⁵⁻⁸⁷ (Cs e Li, respectivamente) a partir de seus sais. Em particular, o aumento ou a diminuição da WF dos GOs se dá pela inserção de átomos mais/menos eletronegativos do que o carbono. Uma discussão detalhada deste processo será feita no Capítulo 5.

Como dito e para finalizar, neste trabalho funcionalizamos o GO rico em grupos carbonila com potássio através do sal carbonato de potássio (K₂CO₃). Esse sal foi escolhido por ser altamente solúvel em água e por apresentar baixa eletronegatividade comparado ao carbono, de modo a permitir que a WF do GO seja minimizada para permitir sua aplicação como ETL. Também cabe ressaltar que, até o presente momento, não há nenhum trabalho na literatura que reporte a funcionalização do GO usando o potássio para aplicações como ETL em dispositivos optoeletrônicos, o que torna essa parte do trabalho inédita. Como será apropriadamente apresentado nos resultados, a funcionalização usada não só permitiu alterar a WF, mas fez com que as OPVs fabricadas com o K-GO como ETL apresentassem

ganhos percentuais superiores aos reportados⁸⁴⁻⁸⁷ em comparação ao GO funcionalizado com Cs e Li. Ainda cabe ressaltar que GO usado neste trabalho foi sintetizado no laboratório de Nanociência e Nanotecnologia da UFJF⁷² e apresenta particularidades diferentes dos GOs usualmente preparados usando o método de Hummers,⁸⁸ fato que também pode ter contribuído para a boa performance dos dispositivos.

2.2 Camada Transportadora de Buracos (HTL)

Alguns metais por terem elétrons livres, exibem propriedades ópticas distintas, entres os quais a prata (Ag). Uma partícula metálica, quando irradiada por um determinado comprimento de onda, causa uma oscilação dos elétrons devido ao campo elétrico.⁸⁹ A oscilação desse campo elétrico causa uma variação de densidade eletrônica na partícula, provocando o surgimento de um dipolo elétrico na partícula provocando o aparecimento de um campo elétrico restaurador. Quando esse campo entra em ressonância com a onda eletromagnética se obtém a ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR, do inglês Localized Surface Plasmon Resonance).⁹⁰

As nanopartículas interagem intensamente entre si formando agregados. Para reduzir a incidência desses agregados recobre-se as nanopartículas com um material dielétrico (óxidos). Tal estrutura, conhecida como core-shell, permite o efeito plasmônico; inclusive protegem a nanopartícula contra agregação ou precipitação.⁹¹

Considerando a aplicação de nanopartículas metálicas para aumentar a eficiência de células solares, dois principais mecanismos foram propostos: o primeiro trata do espalhamento de luz pelas nanopartículas. Este efeito faz com que haja múltiplas reflexões no interior do dispositivo, causando um efeito de aprisionamento da luz, aumentando a probabilidade de absorção de luz na camada ativa e conseqüentemente podendo contribuir para a geração de éxcitons. O segundo mecanismo está relacionado com a concentração do campo elétrico próximo às nanopartículas que apresentam LSPR, este efeito promove o aumento da absorção de luz pelo semicondutor. A contribuição de cada mecanismo depende do tamanho e da estrutura da nanopartícula e do semicondutor.⁹²

A inclusão de nanopartículas metálicas em células solares podem acarretar alguns problemas, como sua corrosão, inclusive a recombinação do par elétron-buraco. Contudo, para contornar tais problemas, recobre-se as nanopartículas com óxidos metálicos para sua proteção durante a construção do dispositivo.⁹³

Neste trabalho estamos interessados em avaliar o comportamento da HTL pela inserção de nanopartículas de prata revestidas com dióxido de silício (Ag@SiO_2) no poliestireno sulfonato de poli (3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT:PSS), um material já bem conhecido e amplamente utilizado como HTL em OPVs.⁹⁴⁻⁹⁷ As nanopartículas utilizadas neste trabalho foram sintetizadas pela aluna Gabriela de Paula Oliveira do grupo LabNano do Departamento de Química da UFJF, coordenado pelo Prof. Dr. Gustavo Fernandes de Souza Andrade.

O SiO_2 é um material isolante, que pode evitar aglomeração. Em um material isolante a diferença de energia entre os estados eletrônicos possíveis para elétrons no topo da banda de valência e no fundo da banda de condução, não permite que elétrons sejam excitados termicamente ou por absorção de luz na região do visível. Assim, ao obter uma estrutura core-shell de metal/óxido isolante e excitar a estrutura com luz visível, o fenômeno observado será somente da geração de plasmon no core metálico.

O PEDOT:PSS, por sua vez, foi escolhido pois já é largamente utilizado como HTL em diversos dispositivos da eletrônica orgânica e isso se deve à sua elevada eficiência na injeção de buracos e bloqueio de elétrons,^{98,99} alta transparência óptica na região visível e fácil processamento em solução aquosa. Além disso, o PEDOT:PSS possui elevada função trabalho variando entre -4.8 e -5.2 eV, o que facilita a formação de contatos ôhmicos com a maioria dos polímeros doadores usados em OPVs.^{98,100}

Por outro lado, é importante ressaltar que esta segunda etapa do trabalho não é novidade como no caso do KGO. A inserção/mistura de nanopartículas metálicas com tamanho, formato, material e quantidades específicas em polímeros conjugados, principalmente na camada HTL com PEDOT:PSS já é conhecido e amplamente divulgado.^{90,101,102} Por isso, este foi o ponto de partida escolhido para se começar o trabalho em parceria com o grupo LabNano.

Inicialmente é necessário ajustar muitos parâmetros, como encontrar a melhor concentração de nanopartículas na solução, achar a melhor dispersão de nanopartículas no PEDOT:PSS, ajustar a melhor configuração do spincoating e fazer os devidos ajustes para se obter bons filmes, analisar a formação de aglomerados no filme, e etc. Por isso, optamos por fabricar e analisar as OPVs em que a camada HTL é composta de PEDOT:PSS: Ag@SiO_2 e assim poder comparar os efeitos com os que já estão reportados na literatura. Em outras palavras, esta segunda parte do trabalho é um estudo apenas preliminar que tem como objetivos futuros, estudar o efeito plasmônico de diversos tipos de nanoestruturas metálicas que o grupo LabNano vem produzindo. O grupo já produz

nanopartículas com diferentes metais com diferentes recobrimentos (isolantes ou semicondutores), conseguem variar o formato e o tamanho das nanopartículas e a espessura da cobertura das nanopartículas. A ideia é que nas próximas fases desse projeto de colaboração, possamos estudar a contribuição dessa gama de nanopartículas quando incluídas em diferentes partes dos dispositivos fotovoltaicos.

3 Procedimentos Experimentais

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais usados neste trabalho. Primeiro será descrito os procedimentos para a síntese e funcionalização do óxido de grafeno. Na sequência, os procedimentos para a preparação dos substratos e os equipamentos utilizados para as deposições dos filmes finos usados na fabricação dos dispositivos fotovoltaicos.

3.1 Síntese e funcionalização do óxido de grafeno

O óxido de grafeno (GO) vem sendo amplamente estudado em todo o mundo e o nosso grupo de Nanociência e Nanotecnologia (Nano) vem nos últimos anos, empenhando esforços para demonstrar as potencialidades do GO em ser aplicado na eletrônica orgânica. Como por exemplo, em OPV's, em dispositivos orgânicos emissores de luz (OLED's) do inglês Organic Light Emitting Diodes e sensores diversos. Este trabalho, por sua vez, abre uma nova possibilidade de pesquisa no grupo, como a do óxido de grafeno funcionalizado com potássio que tem como material de partida o GO já sintetizado no próprio grupo.

Para se obter o óxido de grafeno funcionalizado, primeiramente é preciso sintetizar o óxido de grafeno. Dentre os diversos métodos existentes para se obter o GO, optamos por usar o método Hummers modificado. A proposta original feita por Hummers e Offeman em 1958,⁸⁸ e por isso conhecida como Método de Hummers, propõe a oxidação do grafite usando ácido sulfúrico (H_2SO_4), nitrato de sódio ($NaNO_3$) e permanganato de potássio ($KMnO_4$). O grau de oxidação obtido era o maior já reportado. Entretanto, análises posteriores mostraram que camadas intermediárias dos óxidos de grafeno obtidos não eram completamente oxidadas. A partir disso, uma série de alterações na síntese foram propostas com o objetivo de elevar esse grau de oxidação. Essas sínteses que têm esse objetivo são denominadas Métodos Modificados de Hummers. A oxidação das camadas do grafite faz com que o espaçamento entre camadas aumente, diminuindo as forças de interação entre as mesmas e conseqüentemente permitindo a esfoliação das folhas por uma sequência de procedimentos experimentais, como ultrasonicação e centrifugação, por exemplo.

Recentemente nosso grupo desenvolveu uma dessas rotas químicas modificadas por Lima, A. H.⁷² durante seu doutorado. O diferencial do nosso método é que inicialmente os materiais foram expostos a longos tempos de oxidação, evitando pré tratamentos químicos ou térmicos com o grafite, a fim de aumentar o grau de oxidação. Outra mudança proposta foi a de submeter o GO a uma série de purificações usando ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido

clorídrico (HCl) diluídos em água, com o objetivo de obter um GO com menos contaminantes oriundos da reação de oxidação. E uma terceira mudança foi a de realizar a purificação utilizando a ultrasonicação de ponta e centrifugações a altas velocidades (~15.000 rpm) para que o GO com um alto nível de esfoliação fosse separado dos demais, menos esfoliados. Essa série de mudanças produziram um GO com grandes potencialidades de ser utilizado como eletrodo na eletrônica orgânica.

O Óxido de Grafeno se difere do Grafeno, pois possui em sua estrutura uma série de defeitos e de grupos oxigenados: C=O (Carbonila), OH (hidroxila), O=R-OH (carboxila), conforme ilustrado pela Figura 11.

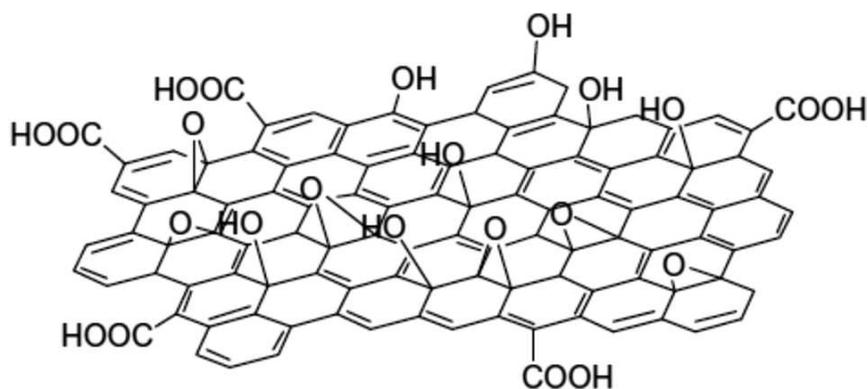


Figura 11: Modelo de estrutural proposto para o óxido de grafeno.

Detalhamento da síntese do óxido de grafeno usado neste trabalho:

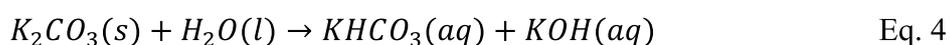
1. Em um recipiente submetido a um banho de gelo, foram misturados 5g de grafite em flocos e 3,75g de nitrato de sódio (NaNO_3) em 375ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4); em seguida a mistura foi colocada em agitação mecânica constante;
2. Foram divididas 4 porções de 5,6g de permanganato de potássio (KMnO_4) e adicionadas no decorrer de 1h. Após ser adicionado a última porção de KMnO_4 a solução continuou em agitação mecânica e no banho de gelo por mais 2h;
3. Após às 2h o banho de gelo foi retirado e a mistura continuou sendo agitada por 120h à temperatura ambiente;
4. Em seguida, a solução foi transferida para outro bequer. Sob agitação mecânica e agora também com aquecimento, foi adicionado gradualmente no decorrer de uma hora 700 ml de uma solução 5wt% em H_2SO_4 . A mistura foi mantida por outras 2h sob aquecimento e agitação;

5. Foi adicionado 15ml de peróxido de hidrogênio 30wt% (H₂O₂) e então a mistura ficou em agitação mecânica por 2h à temperatura ambiente. Ao fim dessa etapa a solução foi deixada descansando durante 12h;
6. Após as 12h de descanso a solução foi levada à centrífuga por 5 minutos a 15.000rpm;
7. Ao material sólido obtido após a primeira centrifugação foi adicionado 2 litros de uma solução 5wt% em H₂SO₄ e 0,5wt% em H₂O₂. Após 10 minutos sobre agitação mecânica a solução foi ao ultrassom de ponta por 15 minutos a 140W. Novamente a mistura foi levada a centrífuga por 5 minutos a 15.000rpm. Esse procedimento foi repetido outras duas vezes;
8. Outros três enxágues foram realizados utilizando solução 3wt% em ácido clorídrico (HCl), sendo que a primeira dispersão em HCl ficou em descanso por 12 horas antes da primeira centrifugação;
9. Outras etapas de enxágue e purificação foram feitas apenas com água deionizada e repetidas até o pH do sobrenadante ficasse neutro;
10. Após estabilizar o pH a pasta de GO formada foi colocada em uma placa de Petri para secar em um dessecador contendo sílica gel.

Para a funcionalização química do GO com o potássio foi utilizada 40mL de uma solução aquosa de o GO previamente preparado com concentração de 1,5mg mL⁻¹. Foi adicionado a essa solução 200mg de carbonato de potássio (K₂CO₃) e a solução foi mantida sob agitação por 1h. A mistura foi colocada em intensa rotação em uma centrífuga (15000rpm) por 30min para retirar o excesso de carbonato e recolher o sólido, que foi então dissolvido em 20mL água deionizada. O processo de solução e lavagem foi repetido outras duas vezes.

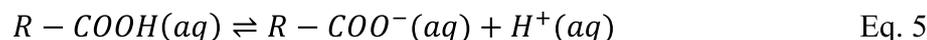
3.2 Mecanismo de reação da funcionalização do óxido de grafeno

A funcionalização, do K₂CO₃ em meio aquoso leva à formação de bicarbonato de potássio (KHCO₃) e hidróxido de potássio (KOH), conforme mostrado abaixo.

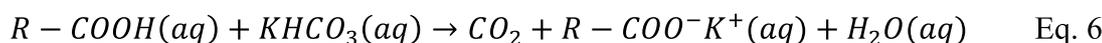


O óxido de grafeno, como foi mostrado antes na Figura 11, apresenta grupos carboxílicos e hidroxílicos em sua estrutura. Estes dois grupos oxigenados participam do processo de dopagem do potássio através de duas reações distintas, como segue:

Quando os grupos carboxílicos estão presentes em meio aquoso há a desprotonação desse grupo.

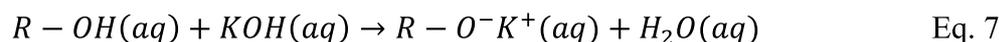


O grupo carboxílico desprotonado na presença do bicarbonato de potássio apresenta o seguinte resultado:



Ou seja, durante o processo de dopagem, além da entrada de potássio na rede do óxido de grafeno, tem se ainda CO_2 e H_2O como subprodutos da reação.

A dopagem de potássio através dos grupos hidroxílicos se dá de forma semelhante. Os grupos hidroxílicos desprotonam na presença de um meio muito básico e como visto acima, o sal de potássio em meio aquoso forma hidróxido de potássio, que é uma base forte, desprotonando o grupo hidroxílico, como podemos ver abaixo, permitindo assim também a entrada de potássio na rede do óxido de grafeno pelo grupos hidroxílicos.



3.3 Preparação dos Dispositivos

3.3.1 Litografia

Para o desenvolvimento desse trabalho foram utilizados substratos de vidro recobertos uma fina camada de ITO disponíveis comercialmente como mostrado na Figura 12. Para fabricação das OPV's é interessante que parte do ITO seja removida da superfície do vidro, para que se possa fazer contatos elétricos e também fabricar mais de uma célula em um mesmo substrato. Para remoção dessa camada de ITO, primeiro é feita uma proteção na superfície de ITO que se deseja manter como parte do dispositivo, deixando exposta a parte a ser removida. Para proteger a superfície desejada pode-se utilizar fita adesiva ou toner de impressora à laser. Neste trabalho utilizamos o toner. O padrão escolhido é impresso em papel e em seguida aplicado sobre o substrato com auxílio de uma

prensa térmica. A seguir os substratos são submetidos a um processo de corrosão que remove o ITO desprotegido de toner. O processo detalhado de remoção é mostrado nas etapas abaixo.



Figura 12: Lâmina de vidro/ITO comercial. Fonte: Figura retirada de Quirino.¹⁰³

1. É feita a impressão em papel couchê do padrão desejado em uma impressora a laser.



Figura 13: Padrões utilizados para proteção da área de ITO desejado. Figura produzida pelo próprio autor.

2. O padrão é prensado no substrato de maneira com que o toner possa aderir no ITO.

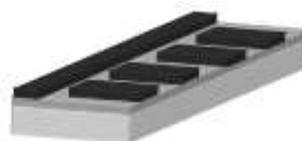
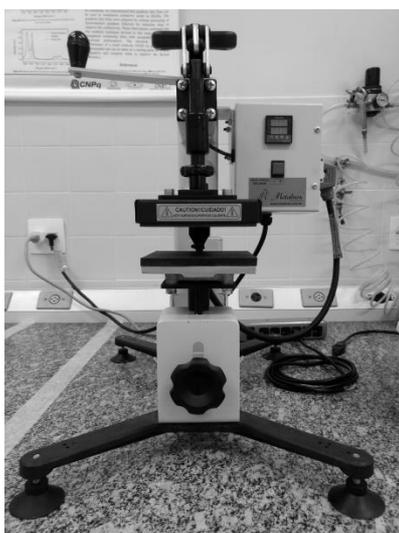


Figura 14: Prensa utilizada para transferir o toner para o ITO (à esquerda) e padrão desejado de Toner aderido ao ITO (à direita). Figura produzida pelo próprio autor (à esquerda) e figura retirada de Quirino¹⁰³ (à direita).

3. O substrato é coberto com uma pasta de zinco (uma mistura de pó de zinco e água) e espera-se secar.



Figura 15: Pasta de zinco sobre o conjunto vidro/ ITO/ toner. Figura retirada de Quirino.¹⁰³

4. Em seguida um cotonete com uma solução de ácido clorídrico (3:1) é passado sobre a camada de zinco. Ocorre uma reação química que forma sais de índio e estanho, retirando a camada de ITO desprotegida de toner.



Figura 16: Remoção da pasta de zinco com solução de ácido clorídrico. Figura retirada de Dias.¹⁰⁴

5. Ao final, os substratos são lavados em água para retirar os resíduos de zinco e de ácido clorídrico e em seguida usa-se lenços de papel e acetona para retirar o toner. Como resultado, as regiões de ITO que foram protegidas com Toner permanecem sobre o vidro.



Figura 17: Padrão de ITO remanente após a corrosão. Figura retirada de Quirino.¹⁰³

3.3.2 Limpeza

A limpeza do substrato após o processo de corrosão é de suma importância para o estudo das propriedades óptoeletrônicas dos compostos orgânicos bem como dos dispositivos fabricados, uma vez que qualquer impureza pode interferir nas análises. Inicialmente, o processo de limpeza começa com a retirada do toner, como mencionado anteriormente. Em seguida, esfrega-se com lenços de papel embebido em Éter de Petróleo. O Éter de Petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos principalmente pentano (C_5H_{12}) e hexano (C_6H_{14}), muito utilizado como solvente de compostos apolares, desengraxante e na remoção de adesivos.

Depois, os substratos são colocados em um béquer com detergente industrial e deixados por aproximadamente 2 horas. Após o tempo determinado, o béquer é levado ao ultrassom por 15 minutos a $60^\circ C$. Em seguida é retirado o detergente e colocado água destilada/deionizada e levado novamente ao ultrassom nas mesmas configurações descritas anteriormente. Esse processo é repetido algumas vezes até o enxague de todo detergente.

Ao fim do processo anterior, os substratos são levados novamente ao ultrassom em álcool isopropílico por 20 minutos a $60^\circ C$, processo no qual se espera que a água e partículas menores que estiverem suspensas sobre os substratos sejam removidas.

Por fim, os substratos são secos com jato de nitrogênio e permanecem dentro de um recipiente até o momento da utilização, quando então, passam por uma última etapa de limpeza. Nesta última etapa, os substratos são submetidos a um ambiente aquecido e rico em ozônio sob a ação de luz ultravioleta. Esta última etapa tem por objetivo retirar possíveis materiais orgânicos ou gordurosos que ainda possam estar sobre a superfície do substrato.

3.4 Deposição dos filmes finos

3.4.1 Spin Coating

Após os processos de limpeza o substrato é levado à *Glovebox*, um sistema fechado que mantém o ambiente interno inerte, à base de nitrogênio, controlando a umidade do ar e o oxigênio para que não haja a degradação dos materiais que serão utilizados.

No Laboratório de Eletrônica Orgânica (LEO) da UFJF existem dois conjuntos de *Glove boxes*, como é mostrado na Figura 18. O primeiro possui o sistema de deposição por spin coating. O segundo possui os sistemas de deposição por sputtering e evaporação

térmica resistiva. Neste trabalho foram utilizadas as técnicas de deposição por spin coating e evaporação térmica resistiva.



Figura 18: Conjunto de Glove boxes: à esquerda o sistema de deposição por spin coating e à direita sistemas de deposição por sputtering e evaporação térmica resistiva.

A técnica de spin coating consiste em diluir um composto orgânico em um solvente específico e depositá-lo sobre um substrato que se encontra fixado sobre uma plataforma giratória (Figura 19a-b). Quando essa plataforma é posta para girar com aceleração e velocidades pré-definidas, o líquido será espalhado por centrifugação, e o excesso de líquido é eliminado para fora do substrato (Figura 19c). Conforme o eixo gira em alta velocidade a camada de material orgânico se afina, podendo chegar a uma espessura da ordem de nanômetros. As espessuras podem ser ajustadas de acordo com a velocidade, o tempo de rotação, além da e da concentração e da viscosidade dos materiais utilizados. Após esse processo de deposição é necessário que o solvente seja removido. Para remover esse solvente o substrato é colocado em uma chapa aquecedora (Hotplate) para que ele possa evaporar (Figura 19d). O tempo e a temperatura de secagem variam de acordo com o material orgânico e o solvente utilizado. Em relação ao solvente deve-se observar o ponto de ebulição para que ele possa evaporar por completo mas tomando o cuidado para não atingir as temperaturas de decomposição/degradação do material orgânico.

Com a remoção de todo solvente, o substrato é transportado para a câmara de deposição térmica.

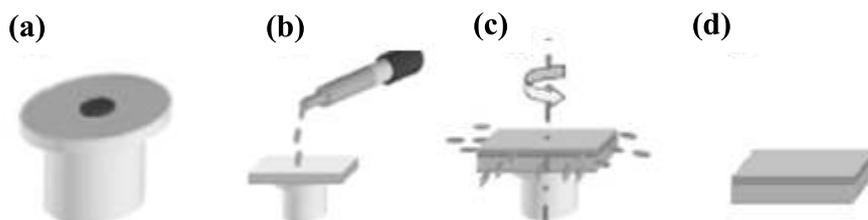


Figura 19: Processos de deposição do spincoating: a) plataforma giratória; b) deposição da solução no substrato; c) acionamento da plataforma giratória; d) material depositado sobre o substrato. Figura retirada de Quirino.¹⁰³

3.4.2 Evaporação Térmica

A técnica de evaporação térmica consiste em, primeiramente, fixar os substratos em um porta amostras e colocar uma máscara por cima deles, para que o material a ser depositado seja limitado a uma área desejada (Figura 20a). Pellets de alumínio, material a ser depositado neste trabalho, da marca Kurt L. Lesker (99,99%, de pureza (Figura 20b), é então colocado em um cadinho de grafite e esse cadinho é fixado entre dois eletrodos de uma fonte de tensão elétrica. A fonte, quando acionada, permite o aquecimento do material no interior do cadinho através do efeito joule. Com o aquecimento, o material pode fundir e evaporar ou apenas sublimar até os substratos que se encontram na parte superior da câmara. Todo esse processo é feito dentro de uma câmara de deposição fechada onde é feito alto vácuo conforme mostra a Figura 20c.

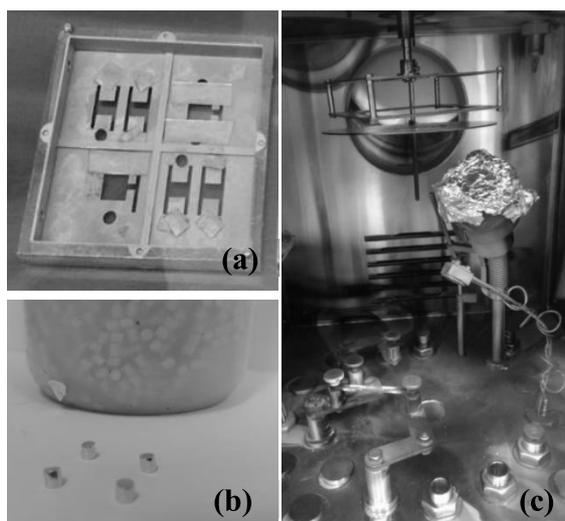


Figura 20: (a) Máscara para deposição de alumínio; (b) pellets de alumínio utilizados na evaporação térmica; (c) camara de evaporação térmica. Figura produzida pelo próprio autor.

A pressão residual na câmara no instante da deposição é muito baixa, tipicamente um ambiente de vácuo com pressão da ordem de 10^{-6} mbar. Essa baixa pressão interna na câmara, faz com que a pressão de vapor dos materiais sejam menores do que quando em atmosfera ambiente. Além de permitir que a temperatura de deposição seja reduzida, o vácuo permite que a deposição seja eficiente, em outras palavras, se o gás residual no interior da câmara de deposição é suficientemente baixo, o livre caminho médio das partículas evaporadas/sublimadas é muito maior que a distância da fonte ao substrato, permitindo que se condense facilmente no substrato.

4 Algumas Técnicas de Caracterização

Neste capítulo serão descritas as técnicas de caracterização, tanto dos materiais quanto dos dispositivos, utilizadas neste trabalho.

4.1 Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

A espectroscopia no ultravioleta visível (UV-VIS) é uma técnica espectrofotométrica, ou seja, envolve a espectroscopia de fótons na faixa do visível e do ultravioleta próximo (aproximadamente de 175 a 800nm). A espectrofotometria ultravioleta e visível é um dos métodos analíticos mais usados nas determinações analíticas e é aplicada tanto para determinação de compostos inorgânicos como para compostos orgânicos. A absorção da radiação visível e ultravioleta depende, em primeiro lugar, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Como consequência, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada. É uma ferramenta valiosa para a identificação de grupos funcionais na molécula. Além disso, por meio da espectroscopia de absorção (Figura 21a) pode-se determinar o gap óptico (E_g) dos materiais. A técnica de obtenção do gap utilizada neste trabalho foi proposta por Tauc et al.¹⁰⁵ Neste método é necessário converter o eixo de comprimento de onda para energia dos fótons ($h\nu$) e o eixo de absorção para $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{r}}$, onde α absorbância e r um parâmetro devido ao tipo de transição eletrônica. Se a transição for direta utilizamos $r = 0,5$ e se a transição for indireta teremos $r = 2$ (Figura 21b). O valor da energia é determinada pela interseção entre a extrapolação da região linear da curva e o eixo x.

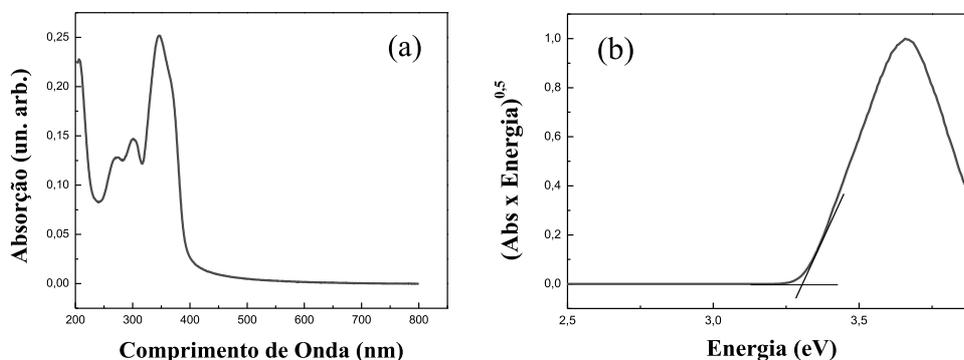


Figura 21: (a) Exemplo de um espectro de absorção; (b) Espectro da $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{r}}$ em função de $(h\nu)$ utilizando transição direta (à direita). Figura produzida pelo próprio autor.

Para as medidas de absorção foi utilizado o espectrômetro UV-1800 da marca Shimadzu do Departamento de Química da UFJF, e esse equipamento é ligado a um software que faz aquisição dos dados.

4.2 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica se mostra como uma técnica versátil. Essa técnica é largamente utilizada em química orgânica, química inorgânica, bioquímica, entre outros, no estudo de processos dependentes do potencial.¹⁰⁶

A voltametria cíclica nos fornece parâmetros eletroquímicos como o potencial de ionização (PI) e afinidade eletrônica (χ), que são associados às propriedades elétricas intrínsecas dos materiais. O potencial de ionização é a diferença de energia entre o nível de vácuo e a banda de valência, que para os materiais orgânicos está relacionado com o HOMO.¹⁰⁶

As análises de voltametria cíclica são realizadas com o aparelho da marca Ivium Technologies, que está ligado a um software de aquisição de dados que também controla os parâmetros da análise. Para a realização da medida são necessários três eletrodos, o primeiro é o eletrodo de trabalho, onde é depositado o material a ser analisado. Nessa configuração, esse eletrodo é denominado eletrodo quimicamente modificado. O eletrodo de referência foi um eletrodo de prata e cloreto de prata e o contra eletrodo foi um eletrodo de platina. O conjunto de eletrodos ficou imerso em uma solução de cloreto de potássio (KCl) em uma concentração de 0,1 Mol/l em água. O intervalo máximo de potencial aplicado foi de -1,5 V a 1,5V a uma velocidade de varrimento de 20mV/s., como ilustrado na Figura 22.



Figura 22: Eletrodo de trabalho, contra eletrodo e eletrodo de referência na solução de KCl. Figura produzida pelo próprio autor.

Uma forma de se encontrar o PI é traçando duas retas tangentes ao potencial de oxidação do voltamograma, sendo o ponto de interseção entre as retas o PI, como podemos perceber na Figura 23. O HOMO é obtido pela soma do PI e uma correção devido ao eletrodo utilizado, que neste caso é o de prata. Essa correção tem valor de 4,4 eV.¹⁰³

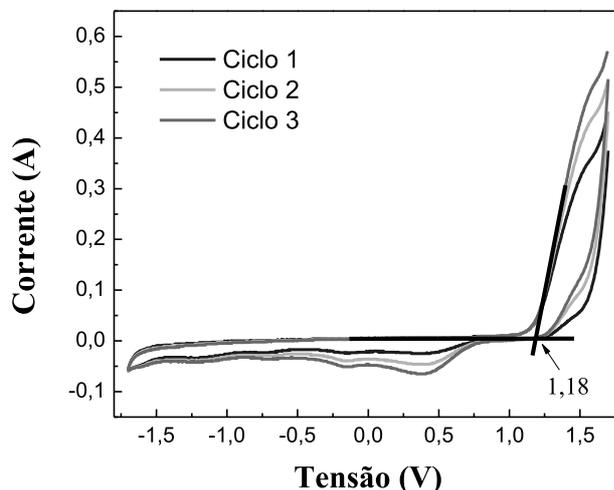


Figura 23: Ilustração de determinação do potencial de ionização por meio de um voltamograma. Figura produzida pelo próprio autor.

4.3 Espectroscopia de Infravermelho (IR)

A espectroscopia no infravermelho (IR) é uma técnica que se baseia na absorção de energia pelas moléculas, em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Essa técnica é utilizada para identificar compostos ou investigar a composição química de amostras.¹⁰⁷

A técnica de caracterização no IR se apoia no fato que as ligações químicas das substâncias possuem frequência de vibração específica. Para que ocorra a absorção, a molécula recebe energia proveniente do espectro eletromagnético de modo a variar o seu momento de dipolo. As vibrações podem ocorrer de 6 modos: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, dobramento angular, torção, balanço e rotação.^{107,108}

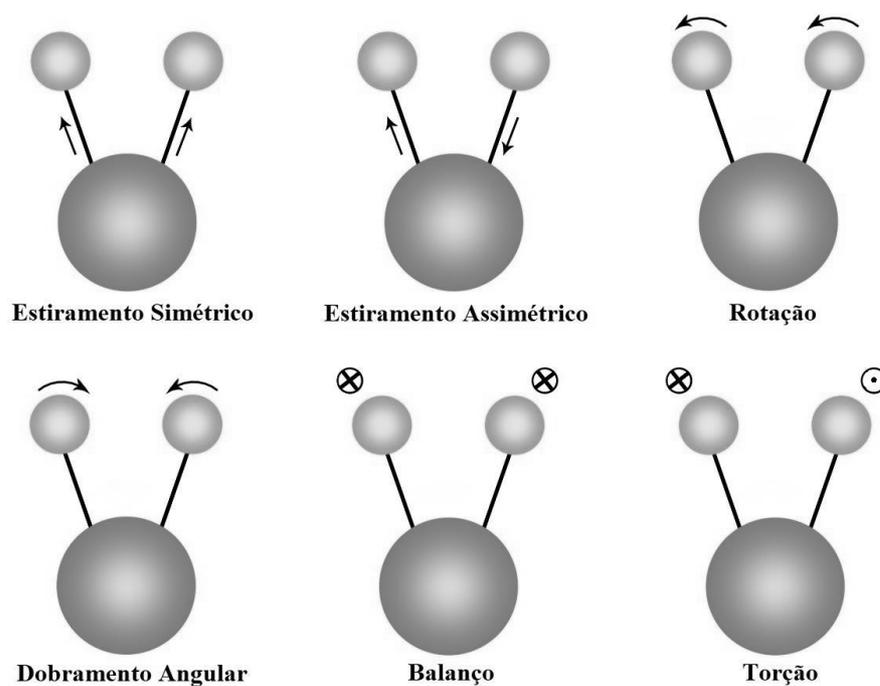


Figura 24: Tipos de vibrações decorrentes da interação do espectro eletromagnético na região do infravermelho e a molécula analisada. Figura produzida pelo próprio autor.

Nesta técnica, é possível obter, então o espectro da intensidade de energia absorvida (ou espalhada), como função do número de onda incidente, como ilustrado na Figura 25.

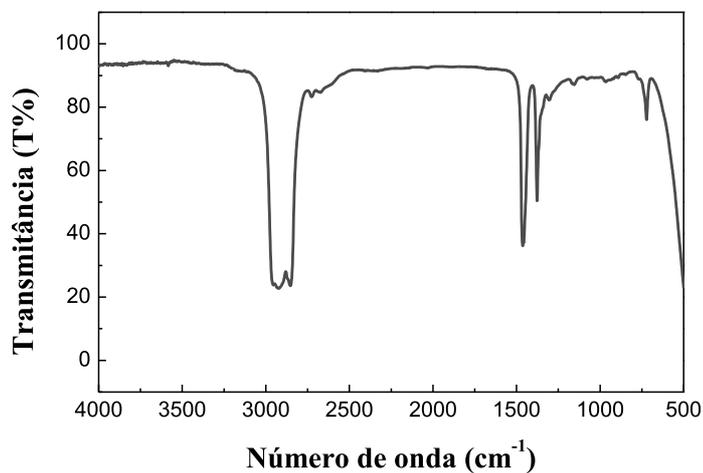


Figura 25: Ilustração do espectro de infravermelho. Figura produzida pelo próprio autor.

4.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM, do inglês Atomic Force Microscopy) é uma técnica que permite aquisição de imagens topográficas, sob condições variadas, em escala nanométrica ou angstroms.¹⁰⁹ Além da topografia essa técnica permite analisar outras características físicas dos materiais, como por exemplo o atrito.¹¹⁰

O AFM consiste na medida das deflexões da sonda do microscópio enquanto uma ponta, componente dessa sonda, varre a superfície da amostra. Essas deflexões são decorrentes da interação da ponta com a amostra. Na parte superior do cantilever (braço de suporte presente na sonda, onde se apoia a ponta) um feixe de laser é incidido e refletido, alcançando o fotodetector. À medida que a ponta varre a mostra, as variações morfológicas da superfície fazem com que as interações se modifiquem, provocando deflexões no cantilever.¹¹¹

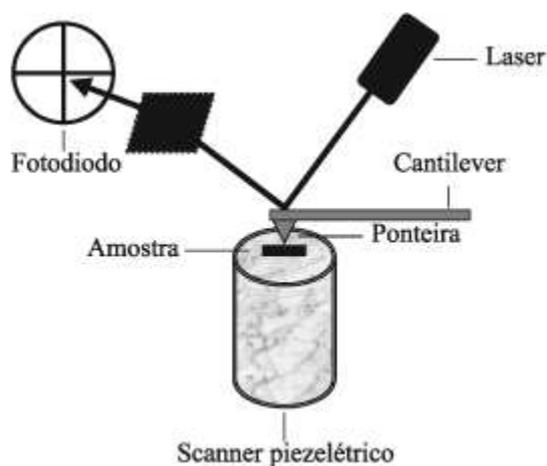


Figura 26: Esquema do sistema de microscopia de força atômica. Figura retirada de Ferreira.¹¹¹

As análises de microscopia de força atômica, deste trabalho, foram realizadas em colaboração com a divisão de Metrologia de Materiais – Dimat do INMETRO-RJ.

5 Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados do estudo da inclusão das nanopartículas de Ag@SiO₂ no PEDOT:PSS, como também os resultados obtidos da inclusão do KGO na camada transportadora de elétrons. Para a melhor compreensão dos resultados, dividiremos esse capítulo em duas seções, parte 1 e parte 2.

5.1 Resultados e Discussões - Parte 1

Nesta seção faremos a apresentação e discussão dos resultados referentes à funcionalização do óxido de grafeno pelo carbonato de potássio. Começaremos discutindo algumas caracterizações espectroscópicas do GO e do K-GO, e posteriormente finalizaremos com as caracterizações elétricas das OPVs fabricadas usando o K-GO como camada transportadora de elétrons.

5.1.1 Espectroscopia de absorção no UV-VIS

Análises de espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível foram realizadas no intuito de estudarmos as absorções eletrônicas do GO e do K-GO. Na Figura 27 mostramos o espectro de absorção UV-VIS das soluções aquosas do GO e do K-GO. Como pode ser visto, o espectro do GO apresenta duas bandas de absorção: (i) uma banda de maior intensidade centrada em aproximadamente 230 nm, que corresponde às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos domínios não oxidados da estrutura do GO, ou seja, das ligações C=C⁷² e, (ii) uma banda de menor intensidade entre 280 e 230 nm, que é atribuída às transições $n \rightarrow \pi^*$ dos grupos funcionais oxidados (em particular, os grupos C=O das carbonilas e carboxilas).⁷²

No espectro UV-VIS do K-GO também podemos identificar a presença das duas bandas acima descritas. No entanto, é perceptível que a banda referente às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ sofre um deslocamento para menores comprimentos de onda. Isso estaria, por ora, relacionado a uma diminuição da quantidade de carbono sp² no K-GO, dado que essas transições são sensíveis ao grau de aromaticidade dos GOs e r-Gos. Uma primeira análise deste comportamento indica que o processo de funcionalização do GO com o K₂CO₃ poderia estar oxidando as folhas do GO. No entanto, cabe ressaltar que este comportamento não fora observado no GO funcionalizado com o sal de cério.⁸⁷ Além do mais, isso não é condizente com os mecanismos de funcionalização anteriormente descritos, o que indica que futuras análises deverão ser feitas. Além disso, caso o K-GO estivesse mais oxidado

do que o GO, deveríamos ter observado uma diminuição da absorção em toda a região espectral apresentada, pois os GOs absorvem em toda essa faixa espectral.¹¹²

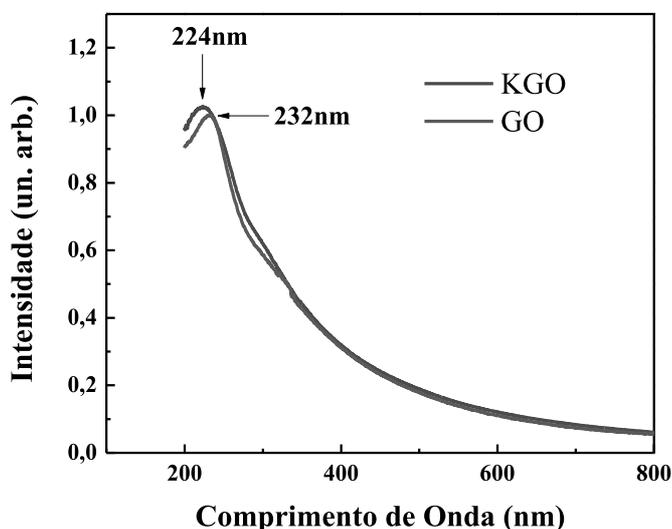


Figura 27: Espectro de absorção UV-VIS do óxido e grafeno e do óxido de grafeno funcionalizado com potássio em solução. Figura produzida pelo próprio autor.

É bem conhecido que o grafeno é um semicondutor de *gap* nulo, fato que lhe confere excelentes propriedades físicas como a elevada condutividade, mobilidade eletrônica e alta transparência, por exemplo.¹¹³ No entanto, como anteriormente descrito, o processo de oxidação ao qual o grafite em flocos é submetido introduz uma elevada quantidade de grupos oxigenados na estrutura do GO. Conseqüentemente, as propriedades físicas do GO diferem das do grafeno, e em parte devido à abertura de um *gap* óptico. Uma estimativa do *gap* óptico do GO e seus derivados é feita usando o espectro de absorção UV-VIS em conjunto com o método de Tauc.⁷²

Apesar deste método permitir que consideremos transições diretas e indiretas,¹⁰⁵ aqui assumiremos transições indiretas para o GO e K-GO. Como mostrado na Figura 28, os *gaps* ópticos foram estimados em aproximadamente 2.8 eV e 2.0 eV para o GO e K-GO, respectivamente. Novamente, essa diminuição do *gap* óptico não concorda com o deslocamento observado no espectro UV-VIS do K-GO. No entanto, era esperado que o *gap* diminuísse, uma vez que Gao *et al.*^{84,87} também observaram esse comportamento ao funcionalizarem o GO com um sal de cério.

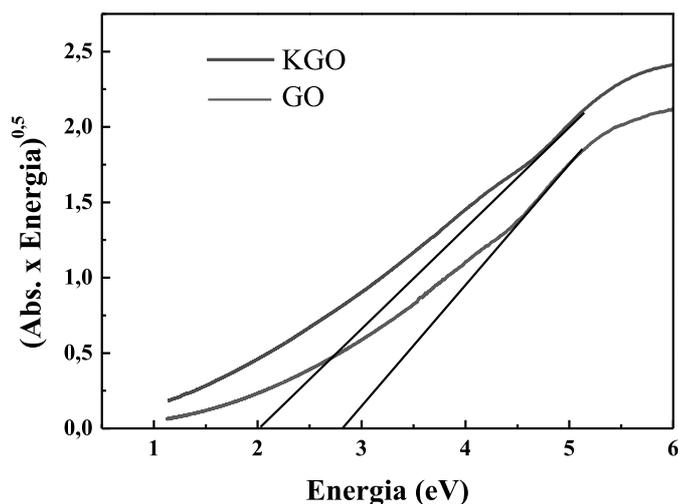


Figura 28: Gráfico da curva de Tauc usada para estimar o gap óptico do GO e do K-GO. O coeficiente 0.5 indica que foram consideradas as transições indiretas, e as retas em preto extrapolam o trecho com comportamento linear para determinarmos o valor do gap óptico. Figura produzida pelo próprio autor..

5.1.2 Voltametria Cíclica

É sabido que os níveis energéticos das camadas transportadoras e extratoras de cargas desempenhem um papel fundamental na eficiência de dispositivos optoeletrônicos, particularmente em OPVs e OLEDs, por exemplo. Como anteriormente discutido, para maximizar a extração de buracos e elétrons em OPVs é fundamental que a função trabalho do anodo e do catodo (no caso o ITO e o Al, respectivamente) deveriam fazer perfeito alinhamento com os níveis de HOMO e LUMO de suas camadas adjacentes.^{106,114}

No caso dos GOs usados como HTLs e dos GOs funcionalizados com metais alcalinos e aplicados como ETLs em OPVs, grande parte dos estudos mostram que a função trabalho exerce grande influência sobre a performance dos dispositivos. Embora a a WF destes materiais venham sendo precisamente determinadas usando técnicas como a espectroscopia de fotoelétrons no ultravioleta (UPS, do inglês ultravioleta photoelectron spectroscopy) e microscopia de ponta de força Kelvin (KPFM, do inglês Kelvin Probe Force Microscopy), seus valores podem ser estimados usando as análises de voltametria cíclica.^{65,115–117} Na verdade, a voltametria cíclica vem sendo amplamente empregada para determinar os níveis de HOMO dos GOs e r-GOs preparados sob as mais diversas condições, e seus valores são muito próximos aos valores reportados para as funções trabalho destes materiais. Neste sentido, as WFs do GO e do K-GO foram estimadas usando o nível de HOMO obtido a partir das medidas de voltametria cíclica.

Na Figura 29 mostramos os voltamogramas dos filmes finos do GO e do K-GO que foram depositados por drop casting sobre os eletrodos de trabalho a partir de suas soluções aquosas. Estes filmes foram secos em atmosfera ambiente para eliminar o solvente antes de fazermos as medidas. A partir dos voltamogramas, como indicado nas imagens ampliadas, é possível percebermos o pico de oxidação do GO e do K-GO. O nível de HOMO foi, então, determinado a partir desse pico de oxidação assumido que o potencial redox possui uma energia absoluta de -4.40 e V relativa ao nível de vácuo. Com isso, os níveis de HOMO encontrados foram de -5.4 e -4.7 eV para o GO e K-GO, respectivamente.

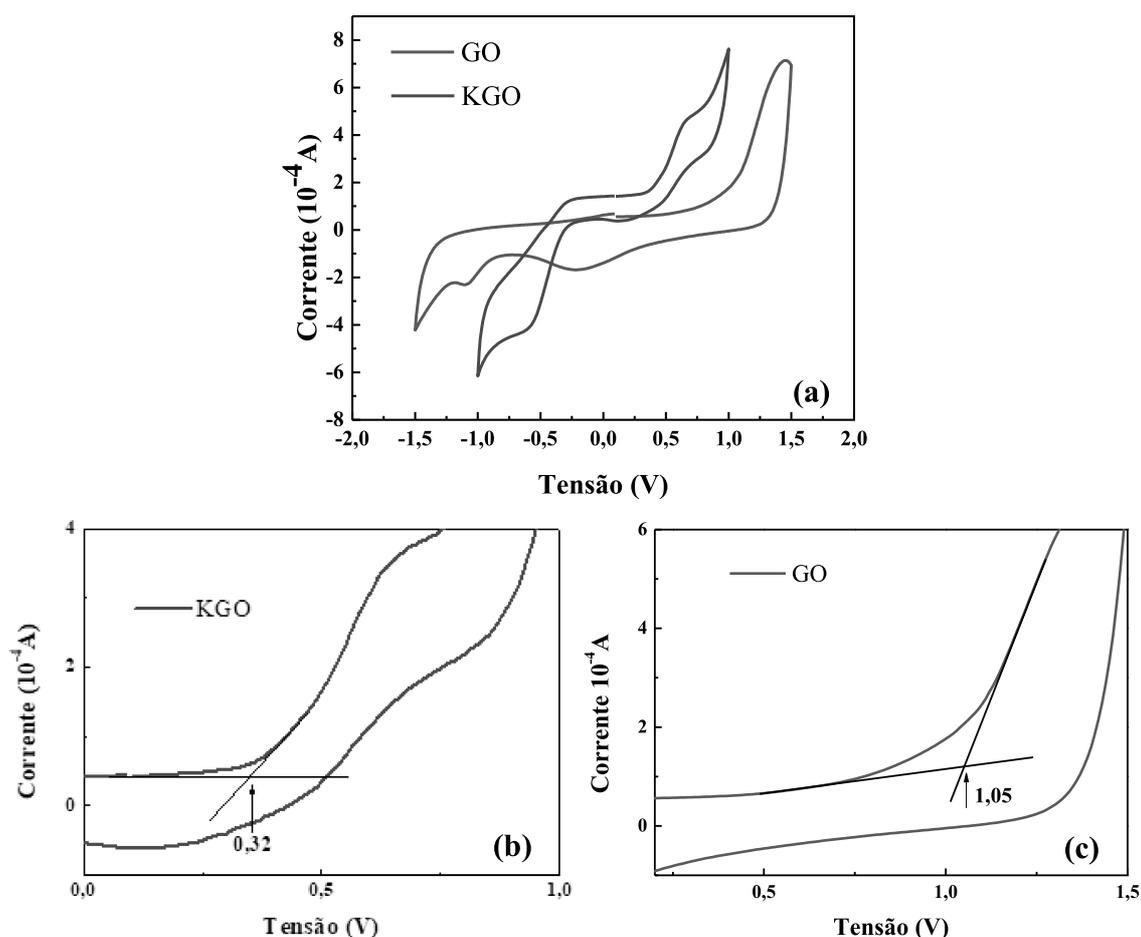


Figura 29: (a) Voltamograma dos dois compostos, GO e KGO, juntos; (b) Ampliação da curva de oxidação do K-GO com a interseção para obter o potencial de ionização; (c) Ampliação da curva de oxidação do GO com a interseção para obter o potencial de ionização. Figura produzida pelo próprio autor.

Como esperado e anteriormente comentado, a WF do GO e do K-GO é superior a do grafeno, geralmente encontrada na faixa de -4.6 eV.^{61-63,85} Isso tem origem na alta eletronegatividade dos átomos de oxigênio presentes no GO e no K-GO, que são responsáveis pela formação de um dipolo de superfície $C^{\delta+}-O^{\delta-}$ nas folhas do GO e do K-

GO.^{64,68,69,118} No caso do K-GO, a baixa eletronegatividade dos átomos de K são responsáveis pela diminuição da intensidade desse dipolo de superfície, fazendo com que a WF diminua. Esses argumentos estão baseados em trabalhos anteriores. Tais trabalhos, também mostram que a diminuição da WF do K-GO está no mesmo range observado quando o GO é funcionalizado com outros metais alcalinos.^{142,143,156} No entanto, um melhor entendimento para avaliarmos experimentalmente os efeitos observados necessitam de medidas de espectroscopia de fotoemissão de elétrons (XPS, do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*), UPS (do inglês *ultraviolet photoelectron spectroscopy*)

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS

Para avaliar a superfície do GO e do K-GO, análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas. Na Figura 30 mostramos as imagens de MEV do GO e do K-GO. Como podemos ver na Figura 30a, o GO possui uma superfície pouco rugosa e não apresenta uma distribuição de grandes partículas. Isso claramente evidencia que este material possui um elevado grau de oxidação e esfoliação, não apresentando resíduos grafiticos que eventualmente não foram oxidados durante sua síntese.

Ao analisarmos o MEV da Figura 30b percebemos a presença de aglomerados nas superfícies do GO funcionalizado com potássio. Uma vez que grandes particulados não foram encontrados no GO, seria natural inferir que o processo de funcionalização foi o responsável pelo aparecimento destas estruturas. Para determinar sua composição elementar, medidas de EDS foram realizadas, e são apresentadas na Figura 30c. O mapa EDS mostrado, apesar da proximidade das cores escolhidas para representar os átomos de potássio e oxigênio, deixa evidente que o K-GO possui uma distribuição quase uniforme de carbono e oxigênio em toda a superfície. Além disso, nas regiões distantes dos aglomerados, também é possível percebermos uma distribuição quase uniforme de átomos de potássio. Apesar de ser um resultado qualitativo, o EDS mostra que o processo de funcionalização usado neste trabalho foi capaz de inserir potássio na estrutura do GO. Além disso, estes resultados corroboram com as análises UV-VIS, onde mostramos que o GO e o K-GO são materiais altamente oxidados.

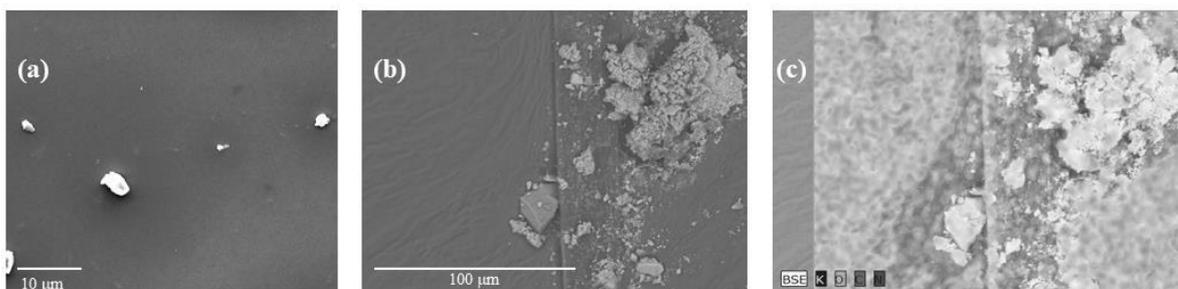


Figura 30: Microscopia eletrônica de varredura: (a) do filme de GO; (b) do filme de KGO; (c) da análise de EDS no filme de KGO. Figura produzida pelo próprio autor.

A formação dos aglomerados presentes no K-GO são, em primeira análise, provenientes dos resíduos do K_2CO_3 que não foram completamente eliminados durante os processos de enxagues e purificações. Embora anteriormente descrito, cabe lembrar que as purificações foram feitas através de ciclos de precipitação e resuspensão do K-GO usando ultracentrifugação a 15000 rpm. Nestes processos, enquanto foi necessário apenas 30 min para precipitar o K-GO no primeiro ciclo, o segundo e terceiro ciclos necessitaram de 90 e 180 min, respectivamente. Então, é evidente que um número maior de purificações tornava-se altamente dispendioso. Portanto, acreditando que somente estes três enxagues seriam suficientes para remover todo o excedente de K_2CO_3 , interrompemos o processo com apenas três enxáguas. Porém, como será discutido na seção onde apresentaremos as caracterizações elétricas das OPVs fabricadas usando o K-GO, veremos que estes resíduos foram relativamente importantes quanto ao bom desempenho dos dispositivos.

5.1.4 Difração de raios-X (XRD)

Na Figura 31 mostramos o difratograma da amostra sólida (em pó) do KGO. Embora o GO em pó obtido no final da síntese seja um material semi cristalino e apresente uma banda correspondente ao plano [002] nas imediações de $2\theta=10.8^\circ$,⁷² é esperado que esta sinal desapareça após o processo de esfoliação que é realizado em banho ultrassônico. Isso acontece devido ao próprio processo de esfoliação em si, que faz com que as camadas do GO que estão fracamente conectadas sejam separadas. Devido à grande distância interplanar entre as folhas.

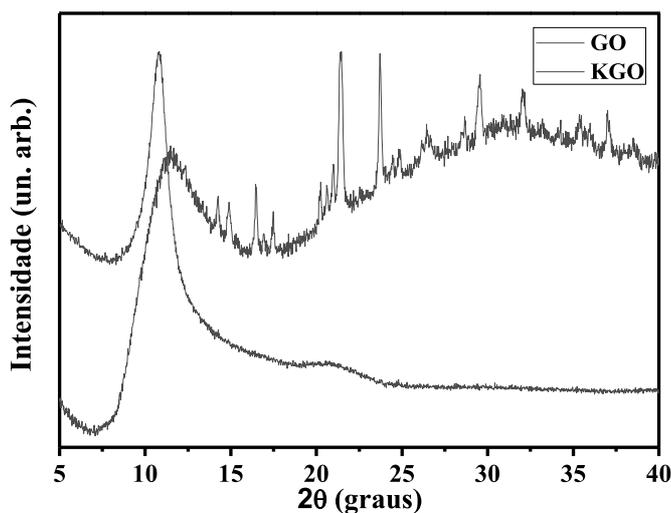


Figura 31: Difratoograma do óxido de grafeno e do óxido de grafeno funcionalizado com potássio. Figura produzida pelo próprio autor.

Como podemos ver no difratograma da Figura 31, há a presença de uma banda larga em aproximadamente $2\theta=11.8^\circ$. Usando a lei de Bragg, essa banda corresponde a uma distância interplanar de aproximadamente 7.5 \AA , um valor 0.7 \AA inferior ao encontrado para o próprio GO utilizado neste trabalho.¹¹⁹ Essa discrepância poderia ser atribuída ao fato de que as folhas do GO se rearranjam aleatoriamente umas sobre as outras durante os inúmeros ciclos de ultracentrifugação realizados nas etapas de purificação. Além disso, a forte presença do halo amorfo no difratograma corrobora com essa diminuição da distância interplanar, reforçando o caráter amorfo do KGO.

A Figura 31 também mostra diversos picos de difração na região entre $2\theta = 14^\circ$ e $2\theta = 42^\circ$. Como discutido na sessão 3.2 onde explicamos os possíveis mecanismos de funcionalização do GO com o K_2CO_3 , esses picos não deveriam aparecer caso tivéssemos obtido apenas o GO dopado com o potássio. É importante lembrar que o mecanismo proposto considera que ocorre uma série de desprotonações dos ácidos carboxílicos e dos grupos hidroxila presentes no GO, e a consequente formação e uma ligação de caráter iônico destes grupos com o K disponível no meio. Logo, a síntese e o mecanismo de funcionalização não possibilitam a formação de K-GO cristalino.

Neste contexto, podemos atribuir a origem destes picos de difração aos resíduos do K_2CO_3 ainda presentes no KGO após os enxágues, fato que corrobora com as análises de MEV e EDS anteriormente apresentadas. Cabe ressaltar que, mesmo em baixíssimas quantidades, quaisquer materiais cristalinos presentes em uma matriz amorfa (K_2CO_3 e K-

GO respectivamente, por exemplo) apresentam sinais relativamente intensos num difratograma, devido à alta sensibilidade desta técnica.

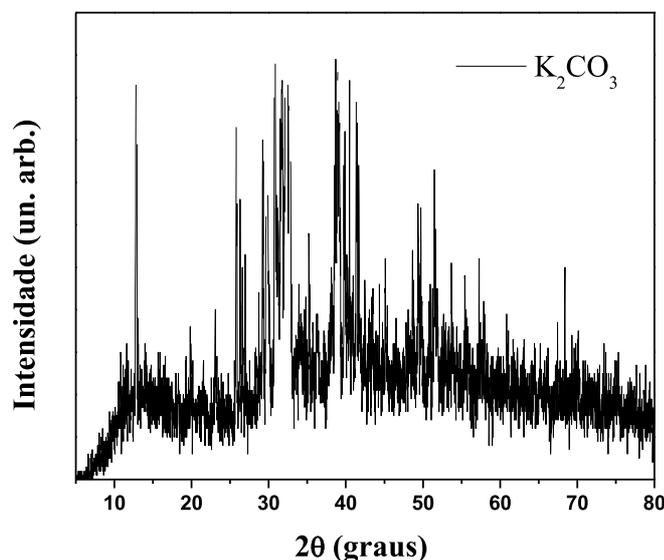


Figura 32: Difratograma do carbonato de potássio (K_2CO_3). Figura produzida pelo próprio autor.

A fim de confirmar esta hipótese, realizamos a análise do K_2CO_3 e o respectivo difratograma é apresentado na Figura 32. Como podemos ver, esse difratograma apresenta um conjunto de picos relativamente intensos na região entre $2\theta=13^\circ$ e $2\theta=68^\circ$. No entanto, seria esperado que os picos presentes no difratograma do K-GO fossem os mesmos que aparecem no difratograma do K_2CO_3 , e isso não acontece. Em particular, como descrito na Eq. 4, a reação do K_2CO_3 com H_2O leva à formação de um outro sal de carbonato, o bicarbonato de potássio ($KHCO_3$). Portanto, é esperado que o difratograma do K-GO também apresente as contribuições do $KHCO_3$, assim como a de outros subcompostos que também são formados, como o KOH, por exemplo. Como se faz necessário uma análise detalhada usando diferentes técnicas espectroscópicas para detalhar todos os possíveis subcompostos presentes na amostra de K-GO, essa investigação continuará sendo pesquisada em trabalhos futuros, assim como a indexação dos picos observados na Figura 32. Por ora, nos limitaremos apenas na aplicação deste K-GO contendo alguns subprodutos do K_2CO_3 como ETL em dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

5.1.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

As análises estruturais do GO e do K-GO foram caracterizadas por espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier. (FT-IR). Essa técnica é frequentemente usada para detectar as diferentes espécies de grupos químicos presentes em um material. No caso do GO e do K-GO, estas análises foram realizadas no intuito de indentificarmos possíveis mudanças estruturais devido a funcionalização do GO com o sal de potássio.

Na Figura 33a apresentamos o espectro FT-IR ATR (reflexão total atenuada, do inglês *attenuated total reflection*) da amostra sólida do GO usado neste trabalho. Como podemos observar, o espectro apresenta um conjunto de bandas em toda a região espectral entre 500 e 4000 cm^{-1} , e é um espectro característico dos GOs. Para os grupos funcionais ligados ao GO, as bandas de baixa intensidade em 1070 e 980 cm^{-1} , que são atribuídas às deformações angulares dos grupos epoxi (C-O-C).¹²⁰ As duas bandas de baixa intensidade em 1250 e 1410 cm^{-1} estão relacionadas com os modos de deformação e estiramentos dos grupos hidroxila e carboxilas (C-OH e HO-C=O). Contrariamente, podemos ver duas bandas de alta intensidade em 1620 e 1720 cm^{-1} , e elas estão relacionadas às vibrações C=C e aos modos de estiramento dos grupos C=O, respectivamente.¹²⁰⁻¹²² A outra banda, larga e de forte intensidade centrada em aproximadamente 3450 cm^{-1} também corresponde aos grupos hidroxila e às moléculas de H₂O ligadas na estrutura do GO.^{123,124}

Na Figura 33b apresentamos o espectro FT-IR da amostra sólida de K-GO. Comparado ao espectro do GO, vemos que o K-GO possui um perfil espectral ligeiramente diferente. Na região acima de 2400 cm^{-1} percebemos a predominância de um conjunto de bandas centradas em 2857, 2930, 3210, 3314, 3450, 3512 e 3584 cm^{-1} , respectivamente. Com exceção das bandas em 2857 e 2930 que estão relacionadas aos estiramentos C-H, as demais bandas desta região são atribuídas aos modos vibracionais dos grupos OH do K-GO.

As bandas de alta intensidade referentes aos grupos C=O também não aparecem no espectro do K-GO. Então, seria natural pensarmos que estes grupos foram removidos durante a funcionalização do GO, mas essa possibilidade é baixa. Primeiro, o K-GO é um material bastante oxidado e isso foi confirmado com o mapa EDS. Segundo, o único composto intermediário que poderia reduzir o GO seria o KOH formado durante a decomposição do K₂CO₃ em água, uma vez que Zhang *et al.*¹²⁵ mostrou que a deoxigenação do GO em meios muito alcalinos só é possível quando a reação é realizada durante longos

tempos (5 h) e sob temperatura (aproximadamente 90 °C). Em nosso trabalho, o baixo tempo de reação (1 h) realizado à temperatura ambiente não seria capaz de reduzir o GO a um nível suficientemente alto para a vibração característica dos grupos C=O desaparecerem do espectro FT-IR. Assim, é necessário que outras medidas sejam realizadas para esclarecer esse comportamento.

Ainda no espectro do K-GO, vemos o aparecimento de uma banda de alta intensidade em aproximadamente 1590 cm^{-1} . Dado o alargamento desta banda, ainda podemos notar o aparecimento de um ombro em torno de 1620 cm^{-1} , que corresponde ao modo das ligações C=C que aparece no espectro do GO. Também percebemos o aparecimento de bandas em 1370 e 1060 cm^{-1} , que possivelmente são modo vibracionais do K_2CO_3 . Uma atribuição precisa de todas as bandas que aparecem no espectro do K-GO será realizada em trabalhos futuros, visto a dificuldade de fazer uma correlação direta com os modos presentes no espectro do GO. Por ora, cabe enfatizar que o K-GO apresenta compostos residuais em sua estrutura, conforme discutido nas análises de EDS e XRD.

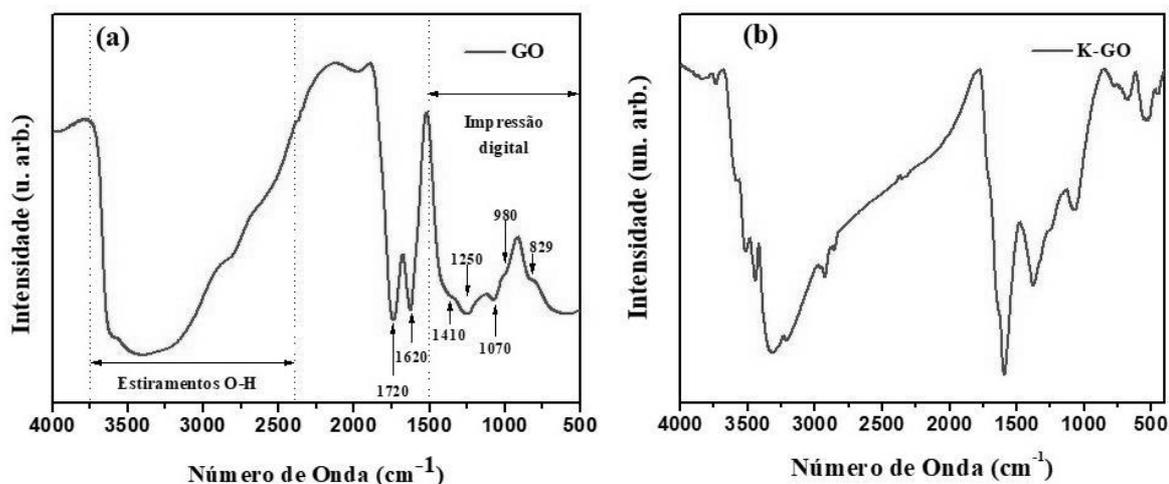


Figura 33: (a) Espectros FT-IR-ATR das amostras sólidas do óxido de grafeno. Figura retirada de Lima;⁷² Espectro FT-IR da amostra sólida do K-GO obtido da mistura de brometo de potássio (KBr) com o pó do K-GO. Posteriormente esse material foi submetido a altas pressões para formar uma pastilha.

5.1.6 Caracterizações das Células Solares

Nesta subseção apresentaremos as caracterizações elétricas das OPVs fabricadas usando diferentes materiais como ETL. Em particular, os dispositivos apresentaram a seguinte arquitetura: ITO/PEDOT:PSS(25nm)/(P3HT:PCBM)(60nm)/ETL(10nm)/Al.

Para avaliar o comportamento do K-GO como ETL, também foram fabricados dispositivos usando o GO e o BCP como ETLs, além de dispositivos sem a ETL. Os dispositivos foram caracterizados usando um simulador solar A.M 1.5 operando a uma potência de 1000 W/m^2 . Também cabe ressaltar que as medidas foram feitas em atmosfera ambiente e que os dispositivos não foram devidamente encapsulados.

Na Figura 34 mostramos as curvas de densidade de corrente-tensão ($J \times V$) para os melhores dispositivos fabricados com diferentes ETLs. Porém, foram fabricados inúmeros dispositivos para cada uma das arquiteturas propostas. Os devidos valores de densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}), potencial de circuito aberto (V_{OC}) e o fator de preenchimento (FF) e a eficiência são apresentadas na Tabela 2. Como podemos ver, a OPV sem ETL apresentou um V_{OC} de 0.34 V , J_{SC} de 5.76 mA/cm^2 , FF de 0.31 e uma eficiência de 0.66% . Embora esse valor seja relativamente baixo comparado aos reportados em alguns trabalhos que usam arquiteturas semelhantes e blendas de P3HT:PCBM como camadas ativas (entre 3 e 3.5%),^{64,68,70,126} cabe ressaltar que as espessuras das camadas que compõem os dispositivos não foram otimizadas. Isso decorre do fato de estarmos, num primeiro momento, interessados no ganhos percentuais ao introduzirmos o K-GO como ETL. Posteriormente, uma otimização de todas as camadas serão feitas para melhorarmos as eficiências globais destas OPVs.

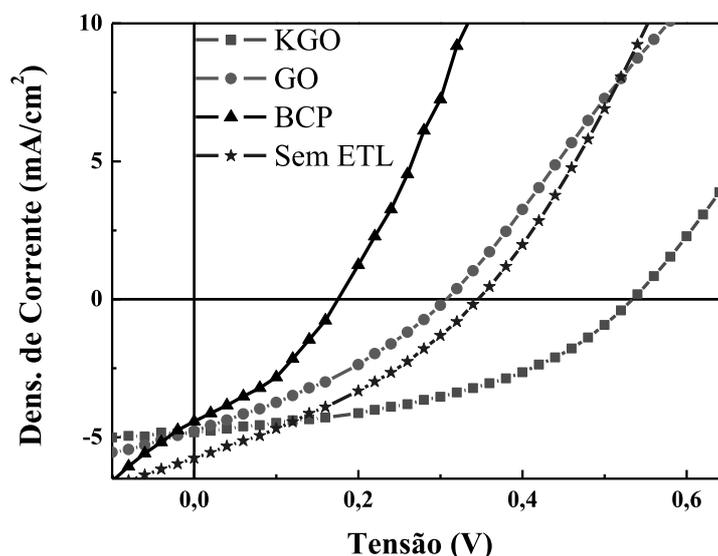


Figura 34: Curvas características de densidade de corrente-tensão ($J \times V$) para os dispositivos confeccionados variando a camada transportadora de elétrons. Figura produzida pelo próprio autor.

Com a inserção de uma camada de GO como ETL os dispositivos exibiram um V_{OC} de 0.31 V, J_{SC} de 4.78 mA/cm², FF de 0.32 e uma eficiência de 0.48%. No entanto, isso não deve causar nenhum espanto, uma vez que é bem conhecido que filmes finos de GO são bons transportadores de buracos.^{70,87,115,127,128} De fato, a WF do GO usada neste trabalho é elevada o suficiente (aprox. -5.4 eV) para não garantir bons contatos Ôhmicos com o nível de LUMO do aceitador (PCBM) e com o eletrodo de Al, conseqüentemente dificultando a extração de elétrons, que por sua vez tem forte impacto sobre a J_{SC} .

Tabela 2: Parâmetros obtidos a partir das caracterizações elétricas dos melhores dispositivos fabricados usando diferentes ETLs. Tabela produzida pelo próprio autor.

Configuração	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	Eficiência (%)
Sem ETL	0,34	5,76	0,31	0,66
Com BCP	0,18	4,37	0,35	0,28
Com GO	0,31	4,78	0,32	0,48
Com KGO	0,53	4,82	0,41	1,09

No caso das OPVs fabricadas usando um filme fino de K-GO como ETL, foi observado um aumento no V_{OC} e no FF, enquanto que apenas um ligeiro aumento na J_{SC} foi observado em relação dos dispositivos com GO. Em geral, estes dispositivos apresentaram um V_{OC} de 0.53 V, J_{SC} de 4.82, FF de 0.41 e uma eficiência de 1.09%. A partir destes dados é claro que as OPVs com K-GO foram mais eficientes que os dispositivos sem a ETL devido aos aumentos do V_{OC} e do FF, enquanto que pouca contribuição veio da J_{SC} .

Do ponto de vista energético e de modo semelhante ao que acontece quando o GO é usado como ETL, a baixa WF do K-GO tem um bom alinhamento com o nível de LUMO do PCBM e com a WF do Al, conseqüentemente facilitando a extração de elétrons. De fato, como discutido na seção experimental, durante a funcionalização do GO ocorre a substituição do -H dos grupos carboxílicos (e possivelmente também das hidroxilas) pelos átomos de K. Como o potássio possui baixas eletronegatividade e função trabalho (0.82 e 2.3 eV, respectivamente), essa substituição é responsável por diminuir a WF do GO de -5.4 para -4.7 eV. Nesta condição, e de acordo com Kimakis *et al.*,⁸⁵ os átomos de K, agora positivamente carregados, perdem seus elétrons de valência para as folhas do GO. Essa transferência de cargas do metal para as folhas do GO desloca o nível de Fermi do K-GO em direção ao nível de vácuo, ocasionando uma diferença entre os níveis de Fermi de 0.7eV

dos dois materiais, que por sua vez são responsáveis por diminuir a WF do K-GO (Figura 35).

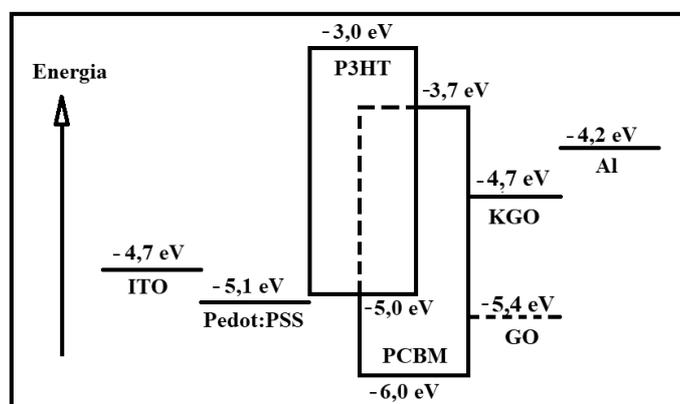


Figura 35: Diagrama de energia dos materiais que foram utilizados na confecção dos dispositivos. Figura produzida pelo próprio autor.

Portanto, o bom alinhamento dos níveis energéticos e o baixo *gap* óptico demonstram que o K-GO é eficiente no transporte de elétrons, causando um aumento de 65% na eficiência em relação ao dispositivo sem a ETL. Com a finalidade de compararmos a eficiência dos dispositivos onde usamos o BCP, um material largamente utilizado como ETL, uma série de OPVs foram fabricadas e caracterizadas. Para isso, fixamos uma espessura padrão que geralmente é empregada (12 nm) para o BCP. Como mostrado na Tabela 2, estas OPVs apresentam “performances” muito baixas, e eficiências da ordem de apenas 0.28% foram obtidas. Apesar deste resultado ressaltar a boa viabilidade do K-GO como ETL, ainda será necessário investigar quais parâmetros foram responsáveis pelas baixas eficiência encontradas, uma vez que esse comportamento é incomum quando o BCP é usado como ETL em dispositivos optoeletrônicos.¹²⁹ Na Figura 35 é mostrado o diagrama de energia dos materiais utilizados na confecção dos dispositivos.

Um outro aspecto que devemos ressaltar é o elevado aumento do V_{OC} nas OPVs fabricadas com o K-GO. Apresentados anteriormente, os resultados de MEV/EDS e XRD mostraram a existência de resíduos de K_2CO_3 e outros possíveis subprodutos oriundos do processo de funcionalização aqui realizado. Neste sentido, cabe a pergunta: estes compostos poderiam ajudar no transporte de cargas, ou mesmo, é possível que o K_2CO_3 seja um material com propriedades que o tornem um bom transportador de elétrons? Apesar de existirem poucos trabalhos estudando os carbonatos dos metais alcalinos como transportadores de cargas em dispositivos optoeletrônicos, Lin *et al.*¹³⁰ mostrou que o a

dopagem do Alq₃ com K₂CO₃ é capaz de aumentar a eficiência de injeção de elétrons, melhorando a eficiência dos OLEDs.

No caso de OPVs, ao funcionalizarem um GO com césio (Cs-GO) usando o carbonato de césio (Cs₂CO₃), Gao *et al.*⁸⁴ levantam a hipótese de que os sais de césio (como o Cs₂CO₃ e o fluoreto de Césio, CsF) podem diminuir a WF do catodo de Al devido a formação de estruturas do tipo Cs-O-Al na interface entre o Cs-GO e o eletrodo de Al. Essa hipótese foi baseada no trabalho de Yang *et al.*,¹³¹ que mostraram que tanto os filmes finos de Cs₂CO₃ termoevaporados quanto os depositados por *spincoating* são capazes de diminuir a WF do Al através da formação de complexos do tipo Cs-O-Al na interface entre essas duas camadas. Cabe ressaltar que estes trabalhos confirmaram estas afirmações através da realização de medidas sistemáticas de XPS e UPS, técnicas espectroscópicas quantitativas, altamente sensíveis e confiáveis. Neste trabalho também foi mostrado que o V_{OC} de dispositivos fotovoltaicos baseados em MEH:PPV sofrem aumentos com a inserção dos filmes de Cs₂CO₃.

Assim, em uma primeira análise e baseado na discussão acima, podemos inferir que o aumento no V_{OC} observado para os dispositivos fabricados contendo o K-GO poderia ser atribuído aos resíduos de K₂CO₃ que estão presentes nestes filmes. Seguindo o raciocínio, então teríamos a possível formação de estruturas do tipo K-O-Al na interface entre o filme de K-GO com o eletrodo de Al. No entanto, é necessário que medidas de XPS e UPS sejam realizadas a fim de confirmarmos esta suposição. Dado o prazo e algumas limitações laboratoriais para desenvolver este trabalho de mestrado, não foi possível concluirmos estas análises em tempo. Porém, amostras de filmes finos de K-GO e K-GO/Al foram preparadas e enviadas para o Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), onde estas medidas serão realizadas a fim de elucidarmos os reais mecanismos responsáveis pelo elevado aumento percentual da eficiências observadas neste trabalho. Cabe ressaltar que estas análises estão sendo realizadas em colaboração com o prof. Dr. Fernando Stavale.

5.2 Resultados e Discussões - Parte 2

Nesta sessão discutiremos os resultados preliminares referentes a camada transportadora de buracos, o PEDOT:PSS com a inserção de nanopartículas de prata recobertas com dióxido de silício (Ag@SiO₂).

5.2.1 Espectroscopia de absorção no UV-VIS

Para uma primeira análise foi utilizado a espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível para verificar a região característica da absorção das nanopartículas de prata recobertas de SiO_2 ($Ag@SiO_2$). Como podemos perceber na Figura 36 que a banda máxima está em 430nm.

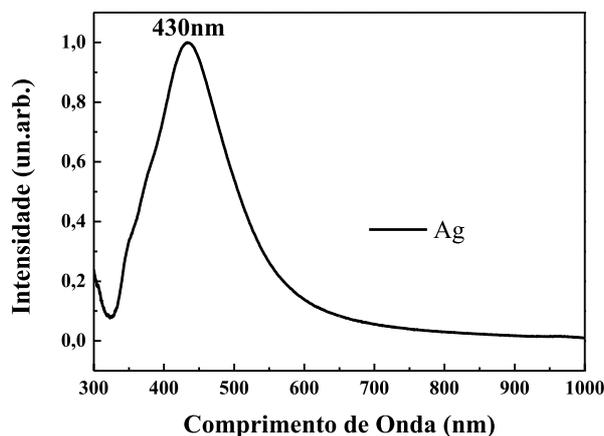


Figura 36: Espectro de absorção UV-VIS característico das nanopartículas de prata. Figura produzida pelo próprio autor.

Conhecendo a absorção, as $Ag@SiO_2$ foram adicionadas em uma solução aquosa do PEDOT:PSS e feito o UV-VIS da mistura, como mostrado na Figura 37. Percebeu-se o um pico em 430 nm do plasmon das nanopartículas, mostrando que há um indícios da dispersão delas no PEDOT:PSS. Em 230 nm há uma banda de alta intensidade referente às transições eletrônicas C=C do sistema conjugado do polímero. Além disso, percebemos um ligeiro aumento da intensidade da absorção em toda a região espectral. Esse fato pode ser interessante do ponto de vista da geração dos pares elétrons-buracos nas OPVs, uma vez que poderia contribuir com o aumento de cargas e conseqüentemente com a geração de fotocorrente. No entanto, esses aspectos necessitam de mais análises.

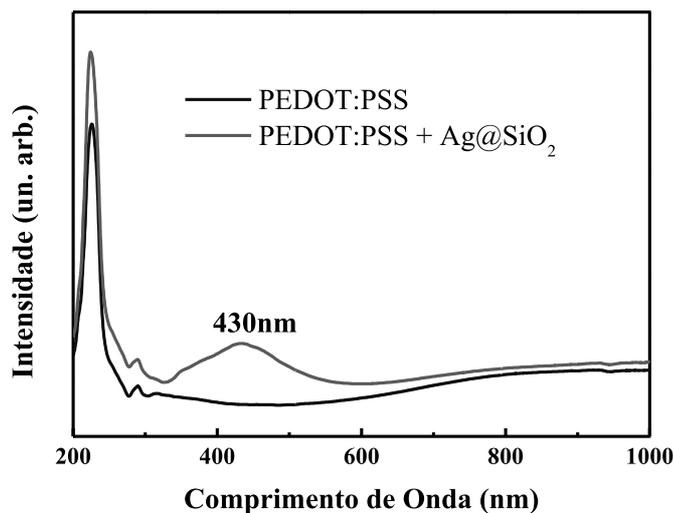


Figura 37: Espectro de absorção UV-VIS do PEDOT:PSS e do PEDOT:PSS com a inserção da prata recoberta. Figura produzida pelo próprio autor.

5.2.2 Microscopia de Força Atômica

No intuito de confirmar a presença de nanopartículas no filme de PEDOT:PSS, medidas de microscopia de força atômica foram realizadas. Na Figura 38 mostramos a imagem de AFM obtida do filme de PEDOT:PSS/Ag@SiO₂ sobre um substrato de Si, onde a barra de escala representa 5 μm . A imagem claramente mostra que há a presença de Ag@SiO₂ no polímero. No entanto, é nítida a formação de aglomerados destas nanopartículas, quando o esperado seria termos uma distribuição mais uniforme.

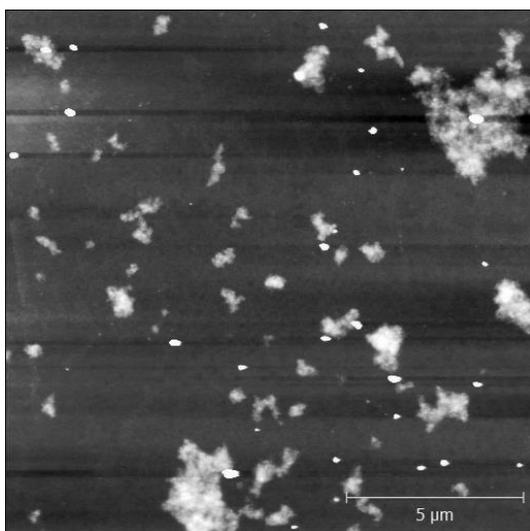


Figura 38: Imagem de microscopia de força atômica (AFM) do filme de PEDOT:PSS com a adição de nanopartículas de prata recoberta. Figura produzida pelo próprio autor.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS

Para ratificar os resultados obtidos com a espectroscopia de absorção no UV-VIS e na microscopia de força atômica, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura equipado com um analisador de dispersão em energia por raio-X (EDS), em colaboração com o INMETRO, em Duque de Caixias, RJ. As imagens foram obtidas em um microscópio tipo *field emission gun* da marca FEI, modelo Magellan, utilizando uma tensão de 18 KV, com corrente no filamento de 0,10nA. Assim como no AFM, podemos perceber na Figura 39a as nanopartículas estão presentes no PEDOT:PSS/Ag@SiO₂ e também estão formando aglomerados. Pelo EDS também foi confirmado que as aglomerações formadas, como afirmado anteriormente, são as nanopartículas de prata, como é mostrado no espectro da Erro! Fonte de referência não encontrada.b.

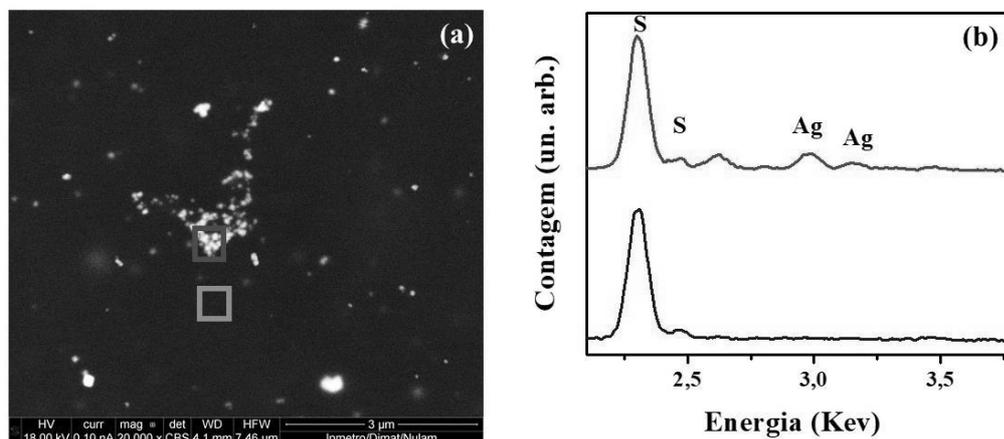


Figura 39:(a)Microscopia eletrônica de varredura para as nanopartículas presentes no PEDOT:PSS; (b) Espectro de EDS do PEDOT:PSS na região com nanopartícula de prata (em vermelho) e fora da região com nanopartículas (em azul). Figura produzida pelo próprio autor.

5.2.4 Caracterizações das Células Solares

Os dispositivos fotovoltaicos foram confeccionados utilizando o ITO como ânodo, P3HT:PCBM como camada ativa, alumínio como cátodo e PEDOT:PSS ou PEDOT:PSS em diferentes concentrações de nanopartículas, como camada transportadora de buracos, com a seguinte arquitetura: ITO/PEDOT:PSS/Ag@SiO₂(25nm)/P3HT:PCBM(60nm)/Al. Os dispositivos foram caracterizados usando as mesmas condições de caracterização das OPVs fabricadas com o K-GO, e também não foram encapsulados.

Aqui também foram feitos uma série de OPVs com a arquitetura acima, e as curvas JxV dos melhores dispositivos são apresentados na Figura 40, enquanto que os parâmetros fotovoltaicos estão na Tabela 3. Podemos perceber que o dispositivo contendo apenas o PEDOT:PSS como HTL apresentou uma eficiência de 0,46%. Com a introdução das nanopartículas Ag@SiO₂ no PEDOT:PSS houve ganho de 36% na eficiência dos dispositivos, quando esses continham uma concentração de 20% de nanopartículas. Contudo, ao aumentar a concentração para 40%, os dispositivos se comportaram de modo similar aos que continham apenas o PEDOT:PSS. Várias réplicas foram feitas e o mesmo comportamento fora observado. Ainda não foi investigado se existe uma melhoria na eficiência dos dispositivos para concentrações no intervalo 20- 40% de nanopartículas.

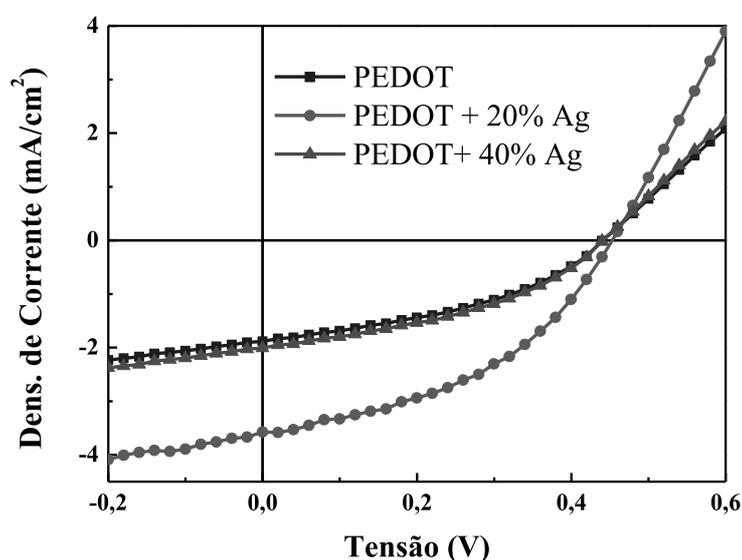


Figura 40: Curvas características de densidade de corrente-tensão (JxV) para os dispositivos confeccionados variando a camada transportadora de buracos. Figura produzida pelo próprio autor.

A “performance” dos dispositivos com as nanopartículas podem se fundamentar em dois fenômenos: o efeito plasmônico e o efeito espelho. No efeito plasmônico a incidência de um campo elétrico sobre nanopartículas metálicas resultará em um deslocamento das cargas dessa partícula promovendo nelas a indução de um dipolo elétrico.⁹⁰ O dipolo por sua vez induzirá um campo elétrico interno intenso oposto ao campo externo. Quando acoplados, esses campos geram uma ressonância plasmônica, melhorando, naquela região, o transporte de cargas.^{90,132} Podemos afirmar, com base nos dados obtidos pelo espectro UV-VIS (Figura 37) e pelos parâmetros fotovoltaicos da Tabela 3, que a inserção das nanopartículas propiciou uma elevação da eficiência. No entanto não é possível ainda

mensurar a contribuição desse efeito na eficiência dos dispositivos devido à possibilidade de outros efeitos estarem atuando em paralelo, como o efeito espelho, por exemplo.

O efeito espelho ocorre quando a luz incidente, ao penetrar no dispositivo, tende a ficar confinada entre a camada onde estão as nanopartículas e a camada de alumínio, havendo mais absorção na camada ativa, como é ilustrado na Figura 41. Esse efeito pode está ligado tanto as reflexões das nanopartículas quanto às reflexões do revestimento delas.¹⁰¹

Tabela 3: Parâmetros obtidos dos dispositivos fabricados com PEDOT:PSS e com nanopartículas de prata adicionadas ao PEDOT:PSS.

Configuração	V_{oc} (V)	J_{sc} ($\frac{mA}{cm^2}$)	FF	Eficiência (%)
PEDOT	0,44	1,83	0,46	0,44
PEDOT + 20% Ag	0,45	3,60	0,45	0,60
PEDOT + 40% Ag	0,44	1,99	0,43	0,48

Como dito, estes resultados carecem de mais análises para compreendermos os processos envolvidos nos ganhos/perdas de desempenho. Para investigar o ganho de eficiência dos dispositivos que foram acrescidas as nanopartículas ainda serão realizadas mais três análises (futuras) para determinar se esse ganho foi devido ao efeito plasmônico, ao efeito espelho ou aos dois efeitos simultâneos. Em primeira análise será introduzida ao PEDOT:PSS apenas nanopartículas de SiO₂ com mesmo diâmetro das que já foram usadas nester trabalho. A ideia deste experimento é observar a contribuição do efeito espelho devido somente à sílica. Um segundo experimento, também para verificar o efeito espelho, será feito com nanopartículas recobertas com sílica, de mesmo tamanho, mas com núcleo de um metal não plasmônico na região do visível para avaliar se o efeito espelho inclui reflexões na sílica e no metal simultaneamente. Por fim, está previsto um terceiro experimento para avaliar o ganho de eficiência apenas pelo efeito plamônico. Para tal, serão introduzidas as nanopartículas de prata sem o revestimento.

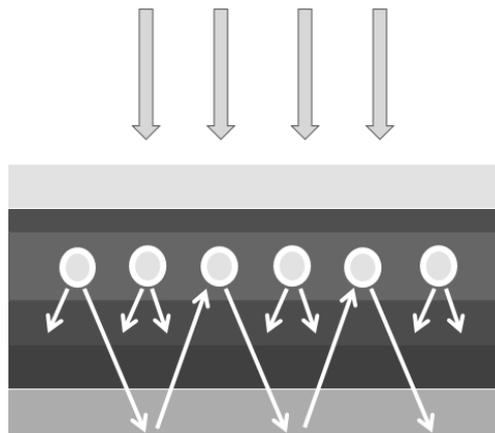


Figura 41: Confinamento da luz devido a adição de nanopartículas recobertas. Figura retirada e adaptada de Notarianni.¹⁰¹

6 Conclusões

Nesta dissertação estudamos a influência das camadas transportadoras de cargas (elétrons e buracos) em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Na camada transportadora de elétrons (ETL) buscamos usar um dos nanomateriais de carbono que vem recebendo grande atenção da comunidade científica, o óxido de grafeno (GO). O GO usado foi sintetizado usando uma das modificações do método de Hummers previamente desenvolvida no Nano. Para que o GO pudesse ser, então, avaliado como ETL, o GO foi funcionalizado usando uma rota relativamente simples: resumidamente, este material foi funcionalizado com potássio, e carbonato de potássio (K_2CO_3) foi usado como material precursor.

Como discutido, foi possível inserir potássio na estrutura do GO, dando origem a um material que denominamos de K-GO. Essa funcionalização permitiu que alterássemos os níveis energéticos do GO, e uma redução na função trabalho (WF) de 0.7 eV foi observada. Com uma WF de -4.7 eV, uma solução aquosa de K-GO foi usada para depositarmos filmes finos sobre a blenda de P3HT:PCBM das OPVs. A título de comparação, OPVs com GO e sem a presença de ETL também foram preparadas. As caracterizações elétricas destes dispositivos mostraram que é possível obtermos um ganho percentual de 65% sobre as OPVs sem a ETL, confirmando que o K-GO merece destaque como um promissor candidato para ser usado como camada transportadora de elétrons em OPVs.

No caso das demais arquiteturas, verificamos que a inserção do GO é ineficiente como ETL, pois baixos valores de eficiência foram obtidos. Também foi comparada a eficiência em relação ao BCP, mas estes dispositivos apresentaram eficiências ainda menores às encontradas para as OPVs com o GO. Uma comparação direta da performance do BCP com o K-GO não pode ser feita, visto que novos dispositivos com o BCP devem ser refeitos.

Ainda cabe ressaltar que o processo de funcionalização do K-GO deixou resíduos de K_2CO_3 na estrutura do GO, que foram confirmados com as análises de MEV/EDS e XRD. Baseando-se em uma série de trabalhos anteriores e que foram devidamente referenciados durante a discussão dos resultados, é provável que estruturas do tipo K-O-Al estejam sendo formadas na interface entre o filme de K-GO e o eletrodo de Al. Estas estruturas contribuiriam para um aumento na eficiência da extração de cargas das OPVs, visto que seria possível ocorrer uma diminuição da WF nas primeiras camadas do Al. No

entanto, estas hipóteses precisam ser confirmadas, e análises de XPS e UPS estão sendo realizadas em colaboração com o prof. Dr. Fernando Stavale, no CBPF.

Na camada transportadora de buracos, fizemos alguns testes preliminares e somente algumas caracterizações a fim de observarmos a viabilidade de estudarmos as influências do efeito plasmônico e de espelho sobre a performance das OPVs. Como discutido, a inserção de nanopartículas de prata revestidas com dióxido de silício (Ag@SiO_2) no PEDOT:PSS foram capazes de aumentar a eficiência de alguns dispositivos fabricados. Também vimos que essa melhora tem um indício de dependência com a concentração de nanopartículas. Esses estudos serão retomados em trabalhos futuros, onde tentaremos melhorar a dispersão das nanopartículas na matriz do PEDOT:PSS, deste modo melhorando a morfologia dos filmes. Além disso, a principal ideia por tras desta parte do trabalho é fazer um estudo sistemático para determinar se as melhorias que vem sendo observadas em OPVs fabricados com a inserção de nanopartículas plasmônicas realmente se devem somente ao efeito plasmônico em si, ou se podem ser a combinação de outros fenômenos, como o confinamento de luz, por exemplo.

Referências Bibliográficas

1. US Department of Commerce, NOAA, E. S. R. L. NOAA/ESRL Global Monitoring Division - THE NOAA ANNUAL GREENHOUSE GAS INDEX (AGGI).
2. Fernando Moreira da Silva, Marcelo dos Santos Chaves, Zuleide Maria C. Lima & Lima, M. C. *Trocas de calor na atmosfera*. (2009).
3. Dados REN21 - REN21. Available at: <http://www.ren21.net/status-of-renewables/ren21-interactive-map/>. (Accessed: 21st January 2018)
4. FONTES DE ENERGIA. Available at: <http://epe.gov.br/pt/abcdenergia/fontes-de-energia>. (Accessed: 15th November 2019)
5. 5 Fontes de Gases de Efeito Estufa que merecem a sua atenção. Available at: <https://blog.waycarbon.com/2017/02/5-fontes-de-gases-de-efeito-estufa/>. (Accessed: 15th November 2019)
6. Carvalho, E. F. A. ; & Calvete, M. J. F. Virtual Quim. |Vol 2| |No. 3| |192-203| Rev. *Virtual Quim* **2**, 192–203 (2010).
7. Wu, Y. *et al.* For the Bright Future-Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%. *Adv. Mater.* **22**, E135–E138 (2010).
8. Zhang, L., Peng, Q., Yu, M., Gao, J. & Zhao, H. Molecular design and theoretical investigation on the thieno[3,2-b]thienobis(silolothiophene)-based low band gap donor polymers for efficient polymer solar cell. *Mol. Simul.* **42**, 47–55 (2015).
9. Green, M. A. Third generation photovoltaics: Solar cells for 2020 and beyond. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **14**, 65–70 (2002).
10. Organic Solar Cells. *Adv. Mater.* **3**, 129–138 (1991).
11. Fabiano Thomazi. *Fabricação e Caracterização de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos Utilizando Dióxido de Titânio Nanoestruturado*. (2016).
12. Sims, L., Egelhaaf, H. J., Hauch, J. A., Kogler, F. R. & Steim, R. Plastic solar cells. *Compr. Renew. Energy* **1**, 439–480 (2012).
13. Brown, G. F. & Wu, J. Third generation photovoltaics. *Laser Photonics Rev.* **3**, 394–405 (2009).
14. Cheng, P. & Zhan, X. Stability of organic solar cells: challenges and strategies. *Chem. Soc. Rev.* **45**, 2544–2582 (2016).
15. Jørgensen, M., Norrman, K. & Krebs, F. C. Stability/degradation of polymer solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92**, 686–714 (2008).
16. Construção e Caracterização de Células Solares Sensibilizadas por Corantes Orgânicos – DSSC's - Laboratório de Física Experimental e Aplicada - CEFET-RJ. Available at: <https://sites.google.com/site/lablafea/celulas-solares>. (Accessed:

9th December 2019)

17. Hugo Santos Silva. *Transporte Eletrônico em Sistemas Semicondutores Orgânicos Emissores de Luz*. (2012).
18. Lai, T.-H., Tsang, S.-W., Manders, J. R., Chen, S. & So, F. Properties of interlayer for organic photovoltaics. *Mater. Today* **16**, 424–432 (2013).
19. Aouaj, M. A., Diaz, R., Belayachi, A., Rueda, F. & Abd-Lefdil, M. Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis. *Mater. Res. Bull.* **44**, 1458–1461 (2009).
20. Coutinho, D. J. Estudo e Caracterização de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânico (OPV) Baseado em Heterojunção de Volume. (2011).
21. Günes, S., Neugebauer, H. & Sariciftci, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chem. Rev.* **107**, 1324–1338 (2007).
22. Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. & Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **0**, 578 (1977).
23. Chiang, C. K. *et al.* Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098–1101 (1977).
24. Coutinho, D. J. Estudos sobre fotogeração, efeitos de interfaces e de transporte de portadores em células solares orgânicas. 129 (2015). doi:10.11606/T.76.2015.tde-13082015-113908
25. Ayala, J. D. *Teoria do Orbital Molecular*.
26. Roberto Gomes de Souza Gomes de Souza Berlinck Berlinck Colaboradores Colaboradores Érika Virgínia Érika Virgínia Raphael Raphael de Almeida, R., Almeida, de, Erikinha, E. & Renato Pereira Fábio Renato Pereira Janildo Janildo Lopes Magalhães Lopes Magalhães, F. *Análise de Compostos Orgânicos*.
27. Nalwa, H. S. & Rohwer, L. S. *Handbook of luminescence, display materials, and devices*. (American Scientific Publishers, 2003).
28. Pope, M. & Swenberg, C. E. *Electronic processes in organic crystals and polymers*. (Oxford University Press, 1999).
29. Atkins, P. & Jones, L. Princípios de Química. *Atkins - Princípios de Química* 922 (2014).
30. Yoshioka, N. A. Estudo das Propriedades Ópticas e Elétricas da Clorofilina Cúpica de Sódio para Aplicação em Dispositivos Conversores de Energia. 203 (2014).
31. Müllen, K. (Klaus), Scherf, U. & John Wiley & Sons. *Organic light emitting devices: synthesis, properties and applications*. (Wiley-VCH, 2006).

32. Bernard Valeur. *Molecular Fluorescence Principles and Applications*. (2001).
33. Kittel, C. *Introdução a Física Do Estado Solido*. 296 (1978).
34. Benatto, L. *SIMULAÇÃO DO PROCESSO ÓPTICO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS NA ESTRUTURA HETEROJUNÇÃO EM BICAMADA*. (2015).
35. Sariciftci, N. S., Smilowitz, L., Heeger, A. J. & Wudl, F. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science* **258**, 1474–6 (1992).
36. Hendry, E., Schins, J. M., Candeias, L. P., Siebbeles, L. D. A. & Bonn, M. Efficiency of Exciton and Charge Carrier Photogeneration in a Semiconducting Polymer. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 196601 (2004).
37. Nagashima, H. N. *Simulação de condutividade alternada em sistemas poliméricos e aplicações em poliméricos condutivos*. (Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, 2000). doi:10.11606/T.76.2000.tde-12062008-150425
38. Bianchi, C., Cecchetto, E. & François, B. Synthesis and characterisation of poly(ethylene oxide)-block-poly(para-phenylene vinylene). *Synth. Met.* **102**, 916–917 (1999).
39. Abhishek P. Kulkarni, Christopher J. Tonzola, Amit Babel, and Jenekhe*, S. A. Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes. (2004). doi:10.1021/CM049473L
40. Arkhipov, V. I., Emelianova, E. V., Tak, Y. H. & Bäessler, H. Charge injection into light-emitting diodes: Theory and experiment. *J. Appl. Phys.* **84**, 848–856 (1998).
41. Richard J. Murdey & William R. Salaneck. Charge Injection Barrier Heights Across Multilayer Organic Thin Films. *Jpn. J. Appl. Phys.* (2005).
42. Khan, M. I., Bazan, G. C. & Popovic, Z. D. Evidence for electric field-assisted dissociation of the excited singlet state into charge carriers in MEH-PPV. *Chem. Phys. Lett.* **298**, 309–314 (1998).
43. Persson, B. N. J. & Lang, N. D. Electron-hole-pair quenching of excited states near a metal. *Phys. Rev. B* **26**, 5409–5415 (1982).
44. Antoniadis *et al.* Enhanced carrier photogeneration by defects in conjugated polymers and its mechanism. *Phys. Rev. B. Condens. Matter* **50**, 14911–14915 (1994).
45. Chawdhury, N. *et al.* The effects of H₂O and O₂ on the photocurrent spectra of MEH-PPV. *Synth. Met.* **102**, 871–872 (1999).
46. Tang, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183–185 (1986).

47. Farchioni, R. (Riccardo) & Grosso, G. *Organic electronic materials : conjugated polymers and low molecular weight organic solids*. (Springer, 2001).
48. Sworakowski, J., Janus, K., Nešpůrek, S. & Vala, M. Local states in organic materials: Charge transport and localization. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **13**, 1001–1015 (2006).
49. Lampert, M. A. & Schilling, R. B. Chapter 1 Current Injection in Solids: The Regional Approximation Method. *Semicond. Semimetals* **6**, 1–96 (1970).
50. Schafferhans, J., Baumann, A., Deibel, C. & Dyakonov, V. *Trap Distribution and the Impact of Oxygen-induced Traps on the Charge Transport in Poly(3-Hexylthiophene)*. (2008).
51. Nicolai, H. T., Kuik, M., De Boer, G. A. H., Campbell, B. & Blom, C. Unification of trap-limited electron transport in semiconducting polymers. *Nat. Mater.* **11**, 882–887 (2012).
52. Wagenpfahl, A., Rauh, D., Binder, M., Deibel, C. & Dyakonov, V. S-shaped current-voltage characteristics of organic solar devices. doi:10.1103/PhysRevB.82.115306
53. Dennler, G., Scharber, M. C. & Brabec, C. J. Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.* **21**, 1323–1338 (2009).
54. Deibel, C., Dyakonov, V. & Brabec, C. J. Organic Bulk-Heterojunction Solar Cells. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **16**, 1517–1527 (2010).
55. *Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos*. (2014).
56. Junior, O. D. L. *UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ OSVALDO DONATO LOURENÇO JUNIOR CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS EM GEOMETRIA BICAMADA: INFLUÊNCIA DA MORFOLOGIA DA CAMADA POLIMÉRICA NA EFICIÊNCIA DO DISPOSITIVO CURITIBA 2015*.
57. Wang, Z. B., Helander, M. G., Greiner, M. T., Qiu, J. & Lu, Z. H. Analysis of charge-injection characteristics at electrode-organic interfaces: Case study of transition-metal oxides. *Phys. Rev. B* **80**, 235325 (2009).
58. Cazati, T. *Com Camada Ativa De Derivados De*. (2008).
59. Solar Spectra | Grid Modernization | NREL. Available at: <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra.html>. (Accessed: 27th January 2018)
60. Shrotriya, V. *et al.* Accurate Measurement and Characterization of Organic Solar Cells**. (2006). doi:10.1002/adfm.200600489
61. Takahashi, T., Tokailin, H. & Sagawa, T. Angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy of the unoccupied band structure of graphite. *Phys. Rev. B* **32**, 8317–8324 (1985).

62. Hansen, W. N. & Hansen, G. J. Standard reference surfaces for work function measurements in air. *Surf. Sci.* **481**, 172–184 (2001).
63. Yu, Y.-J. *et al.* Tuning the Graphene Work Function by Electric Field Effect. *Nano Lett.* **9**, 3430–3434 (2009).
64. Li, S.-S., Tu, K.-H., Lin, C.-C., Chen, C.-W. & Chhowalla, M. Solution-Processable Graphene Oxide as an Efficient Hole Transport Layer in Polymer Solar Cells. *ACS Nano* **4**, 3169–3174 (2010).
65. Liu, J., Durstock, M. & Dai, L. Graphene oxide derivatives as hole- and electron-extraction layers for high-performance polymer solar cells. *Energy Environ. Sci.* **7**, 1297–1306 (2014).
66. Yan, L., Punckt, C., Aksay, I. A., Mertin, W. & Bacher, G. Local Voltage Drop in a Single Functionalized Graphene Sheet Characterized by Kelvin Probe Force Microscopy. *Nano Lett.* **11**, 3543–3549 (2011).
67. Kong, B.-S., Geng, J. & Jung, H.-T. Layer-by-layer assembly of graphene and gold nanoparticles by vacuum filtration and spontaneous reduction of gold ions. *Chem. Commun.* **0**, 2174 (2009).
68. Wu, R., Wang, Y., Chen, L., Huang, L. & Chen, Y. Control of the oxidation level of graphene oxide for high efficiency polymer solar cells. *RSC Adv.* **5**, 49182–49187 (2015).
69. Stratakis, E., Savva, K., Konios, D., Petridis, C. & Kymakis, E. Improving the efficiency of organic photovoltaics by tuning the work function of graphene oxide hole transporting layers. *Nanoscale* **6**, 6925–6931 (2014).
70. Yang, D. *et al.* Chemically modified graphene oxides as a hole transport layer in organic solar cells. *Chem. Commun.* **48**, 8078 (2012).
71. Lee, T. D. & Ebong, A. U. A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **70**, 1286–1297 (2017).
72. Lima, A. H. Alessandro Henrique de Lima. (2017).
73. Singh, R. K., Kumar, R. & Singh, D. P. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications. *RSC Adv.* **6**, 64993–65011 (2016).
74. Jeon, Y.-J., Yun, J.-M., Kim, D.-Y., Na, S.-I. & Kim, S.-S. Moderately reduced graphene oxide as hole transport layer in polymer solar cells via thermal assisted spray process. *Appl. Surf. Sci.* **296**, 140–146 (2014).
75. Dzukarnain, M. Z. B., Takami, T., Imai, H. & Ogino, T. Highly conductive, monolayer and large-area reduced graphene oxide films fabricated by electrical connection at the two-dimensional boundaries between the tiled graphene oxide flakes. *Thin Solid Films* **615**, 247–255 (2016).
76. Akhavan, O. The effect of heat treatment on formation of graphene thin films from graphene oxide nanosheets. *Carbon N. Y.* **48**, 509–519 (2010).

77. Wang, S. J., Geng, Y., Zheng, Q. & Kim, J.-K. Fabrication of highly conducting and transparent graphene films. *Carbon N. Y.* **48**, 1815–1823 (2010).
78. Li, D., Müller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B. & Wallace, G. G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 101–105 (2008).
79. Zhang, J. *et al.* Reduction of graphene oxide via l -ascorbic acid. *Chem. Commun.* **46**, 1112–1114 (2010).
80. Stankovich, S. *et al.* Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *J. Mater. Chem.* **16**, 155–158 (2006).
81. Liu, S., Tian, J., Wang, L. & Sun, X. A method for the production of reduced graphene oxide using benzylamine as a reducing and stabilizing agent and its subsequent decoration with Ag nanoparticles for enzymeless hydrogen peroxide detection. *Carbon N. Y.* **49**, 3158–3164 (2011).
82. Fernández-Merino, M. J. *et al.* Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. *J. Phys. Chem. C* **114**, 6426–6432 (2010).
83. Geng, Y., Wang, S. J. & Kim, J.-K. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. *J. Colloid Interface Sci.* **336**, 592–598 (2009).
84. Liu, J. *et al.* Hole and Electron Extraction Layers Based on Graphene Oxide Derivatives for High-Performance Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.* **24**, 2228–2233 (2012).
85. Kakavelakis, G., Konios, D., Stratakis, E. & Kymakis, E. Enhancement of the Efficiency and Stability of Organic Photovoltaic Devices via the Addition of a Lithium-Neutralized Graphene Oxide Electron-Transporting Layer. *Chem. Mater.* **26**, 5988–5993 (2014).
86. Agresti, A. *et al.* Efficiency and Stability Enhancement in Perovskite Solar Cells by Inserting Lithium-Neutralized Graphene Oxide as Electron Transporting Layer. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 2686–2694 (2016).
87. Konios, D. *et al.* Highly efficient organic photovoltaic devices utilizing work-function tuned graphene oxide derivatives as the anode and cathode charge extraction layers. *J. Mater. Chem. A* **4**, 1612–1623 (2016).
88. Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339–1339 (1958).
89. K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and & Schatz*, G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. (2002). doi:10.1021/JP026731Y
90. Santos, J. *et al.* Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. *Quim. Nova* **39**, 1098–1111 (2016).

91. Li, J. F. *et al.* Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy. *Nature* **464**, 392–395 (2010).
92. Catchpole, K. R. & Polman, A. Plasmonic solar cells. *Opt. Express* **16**, 21793 (2008).
93. Jang, Y. H. *et al.* Plasmonic dye-sensitized solar cells incorporated with Au–TiO₂ nanostructures with tailored configurations. *Nanoscale* **6**, 1823–1832 (2014).
94. Yi, M. *et al.* Modification of a PEDOT:PSS hole transport layer for printed polymer solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **153**, 117–123 (2016).
95. Choi, J.-H. *et al.* Enhancement of organic solar cell efficiency by patterning the PEDOT:PSS hole transport layer using nanoimprint lithography. *Org. Electron.* **14**, 3180–3185 (2013).
96. Zhao, Z. *et al.* Improving the Conductivity of PEDOT:PSS Hole Transport Layer in Polymer Solar Cells via Copper(II) Bromide Salt Doping. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 1439–1448 (2015).
97. Li, Q. *et al.* Highly Conductive PEDOT:PSS Transparent Hole Transporting Layer with Solvent Treatment for High Performance Silicon/Organic Hybrid Solar Cells. *Nanoscale Res. Lett.* **12**, 506 (2017).
98. Nardes, A. M. *et al.* Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT:PSS thin films treated with sorbitol. *Org. Electron.* **9**, 727–734 (2008).
99. Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H. & Reynolds, J. R. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Adv. Mater.* **12**, 481–494 (2000).
100. Po, R., Carbonera, C., Bernardi, A. & Camaioni, N. The role of buffer layers in polymer solar cells. *Energy Environ. Sci.* **4**, 285–310 (2011).
101. Notarianni, M. *et al.* Plasmonic effect of gold nanoparticles in organic solar cells. *Sol. Energy* **106**, 23–37 (2014).
102. Liang, Z., Sun, J., Jiang, Y., Jiang, L. & Chen, X. Plasmonic Enhanced Optoelectronic Devices. *Plasmonics* **9**, 859–866 (2014).
103. Welber Gianini Quirino. *Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β -dicetonatos de Terras-Raras.* (2007).
104. Dias, R. C. FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS ELETROQUÍMICAS EMISSORAS DE LUZ (LEC's). 0–129 (2017).
105. J. Tauc. OPTICAL PROPERTIES AND ELECTRONIC STRUCTURE OF AMORPHOUS Ge AND Si. *Mat. Res. Bull.* **3**, 37–46 (1968).
106. M. Fatima C.; Guedes da Silva. *Voltametria Cíclica - Aplicações ao Estudo de Mecanismos de Reacções Induzidas por Transferência Eletrônica.* (1998).

107. *8 Espectroscopia na região infravermelho.*
108. Espectroscopia de infravermelho. Available at: https://pt.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_de_infravermelho. (Accessed: 5th February 2018)
109. Filho, Rubens Bernardes; Mattoso, L. H. C. *Estudo de Polímeros por Microscopia de Força Atômica.* (2003).
110. Lima, D., Orientador, L. & Cunha, R. B. *Microscopia de força atômica associada à espectrometria de massa na caracterização de sistemas protéicos.* (2009).
111. Ferreira, A. A. P. & Yamanaka, H. Microscopia de força atômica aplicada em imunoenaios. *Quim. Nova* **29**, 137–142 (2006).
112. Lai, Q., Zhu, S., Luo, X., Zou, M. & Huang, S. Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides. *AIP Adv.* **2**, 032146 (2012).
113. Chris Woodford. Graphene - A simple introduction. Available at: <https://www.explainthatstuff.com/graphene.html>. (Accessed: 8th March 2018)
114. Yip, H.-L. & K-Y Jen, A. Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells. (2003). doi:10.1039/c2ee02806a
115. Liu, J. *et al.* Graphene Oxide Nanoribbon as Hole Extraction Layer to Enhance Efficiency and Stability of Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.* **26**, 786–790 (2014).
116. Cho, K. T. *et al.* Beneficial Role of Reduced Graphene Oxide for Electron Extraction in Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *ChemSusChem* **9**, 3040–3044 (2016).
117. Zhang, Y. *et al.* One-dimensional graphene nanoribbons hybridized with carbon nanotubes as cathode and anode interfacial layers for high performance solar cells †. (2015). doi:10.1039/c5ra04657b
118. Sun, B. *et al.* Copper(II) chloride doped graphene oxides as efficient hole transport layer for high-performance polymer solar cells. *Org. Electron.* **44**, 176–182 (2017).
119. Lima, A. H. *et al.* Reduced graphene oxide prepared at low temperature thermal treatment as transparent conductors for organic electronic applications. *Org. Electron.* **49**, 165–173 (2017).
120. Acik, M. *et al.* Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide. *Nat. Mater.* **9**, 840–845 (2010).
121. Mathkar, A. *et al.* Controlled, Stepwise Reduction and Band Gap Manipulation of Graphene Oxide. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 986–991 (2012).
122. Stylianakis, M. M., Mikroyannidis, J. A. & Kymakis, E. A facile, covalent modification of single-wall carbon nanotubes by thiophene for use in organic

- photovoltaic cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 267–274 (2010).
123. Szabó, T. *et al.* Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. (2006). doi:10.1021/CM060258+
 124. Szabó, T., Tombácz, E., Illés, E. & Dékány, I. Enhanced acidity and pH-dependent surface charge characterization of successively oxidized graphite oxides. *Carbon N. Y.* **44**, 537–545 (2006).
 125. Fan, X. *et al.* Deoxygenation of Exfoliated Graphite Oxide under Alkaline Conditions: A Green Route to Graphene Preparation. *Adv. Mater.* **20**, 4490–4493 (2008).
 126. Jeon, Y.-J., Yun, J.-M., Kim, D.-Y., Na, S.-I. & Kim, S.-S. High-performance polymer solar cells with moderately reduced graphene oxide as an efficient hole transporting layer. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **105**, 96–102 (2012).
 127. Murray, I. P. *et al.* Graphene Oxide Interlayers for Robust, High-Efficiency Organic Photovoltaics. *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 3006–3012 (2011).
 128. Yang†, Q.-D. *et al.* Graphene oxide as an efficient hole-transporting material for high-performance perovskite solar cells with enhanced stability. *J. Mater. Chem. A* **5**, 9852–9858 (2017).
 129. Lin, C.-F., Zhang, M., Liu, S.-W., Chiu, T.-L. & Lee, J.-H. High Photoelectric Conversion Efficiency of Metal Phthalocyanine/Fullerene Heterojunction Photovoltaic Device. *Int. J. Mol. Sci.* **12**, 476–505 (2011).
 130. Kao, P.-C., Chang, C.-C. & Lin, S.-Y. Role of K₂CO₃ as an n-type dopant in enhancing the electron injection and transport of organic light-emitting devices. *Surf. Coatings Technol.* **231**, 135–139 (2013).
 131. Huang, J., Xu, Z. & Yang, Y. Low-Work-Function Surface Formed by Solution-Processed and Thermally Deposited Nanoscale Layers of Cesium Carbonate. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 1966–1973 (2007).
 132. Lu, L., Luo, Z., Xu, T. & Yu, L. Cooperative Plasmonic Effect of Ag and Au Nanoparticles on Enhancing Performance of Polymer Solar Cells. *Nano Lett.* **13**, 59–64 (2013).