

LUCAS HIGASHIYAMA SCHMITT

**Estudo de Sistemas Multicamadas Semicondutoras
para OLED e OPV**

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do diploma em
Engenharia de Materiais

Departamento de Engenharia Metalúrgica
e de Materiais

Orientadora:
Profa. Dra. Wang Shu Hui

São Paulo
2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catalogação-na-publicação

Schmitt, Lucas Higashiyama

Estudo de Sistemas Multicamadas Semicondutoras para OLED e OPV /
L. H. Schmitt -- São Paulo, 2021.
68 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Eletrônica orgânica 2.Semicondutores orgânicos 3.Sistemas multicamadas
semicondutoras 4.Organic Photovoltaic (OPV) 5.Organic Light Emitting Diode (OLED)
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Elisa e Marcelo, por serem os meus maiores mentores e meus maiores incentivadores a buscar o meu sonho. Ao meu irmão Gabriel, pelo seu companheirismo, lealdade e seu jeito leve de levar a vida.

A minha família por ser o pilar fundamental da minha vida em todas as situações que já passei, sejam elas fáceis ou difíceis. Dedico em especial a meus avós, por todos os momentos felizes que compartilhamos e todos os ensinamentos passados.

A minha orientadora, professora Dra. Wang por todo apoio, paciência e orientações tanto em minha pesquisa de Iniciação Científica quanto neste Trabalho de Formatura. Certamente sem ela, esse trabalho não seria possível.

Aos colegas e doutorandos do Laboratório de Engenharia de Macromoléculas (LEM – PMT) pelas instruções e por estarem sempre dispostos a ajudar o outro.

Aos professores e profissionais da Escola Politécnica, por se dedicarem a construir um novo futuro para as novas gerações. Sou muito grato pela oportunidade de estudar em uma das melhores instituições de ensino do mundo e certamente finalizo esse ciclo como uma nova pessoa, tanto profissionalmente quanto pessoalmente.

Aos meus amigos do Ensino Fundamental e da Universidade que proporcionaram uma jornada muito agradável e divertida.

E a minha maior companheira, Sara, pelos sonhos que compartilhamos.

RESUMO

A eletrônica orgânica é um dos principais ramos de pesquisa na atualidade devido às limitações encontradas pela eletrônica do Silício, bem como as vantagens produtivas que os materiais orgânicos apresentam. Essa tecnologia ainda é emergente e possui um grande potencial, portanto novas pesquisas perante o comportamento dos semicondutores orgânicos aplicados em dispositivos eletrônicos, como os OLEDs (Diodos Emissores de Luz Orgânicos) e OPVs (Células Fotovoltaicas Orgânicas), são de grande interesse tecnológico e científico.

O objetivo principal desse trabalho é estudar o comportamento de sistemas multicamadas orgânicas por meio da produção e caracterização de sistemas semicondutores. Nesse sentido, produziram-se sistemas multicamadas através da deposição dos semicondutores orgânicos *Zinco Ftalocianina* (ZnPc) e *N,N'-Diocil-3,4,9,10-perilenodicarboximida* (PTCDI-C8), estes atuando como doador e receptor de elétrons respectivamente. Os filmes finos produzidos foram submetidos, em seguida, a uma análise espectroscópica, em que se obtiveram resultados promissores. Principalmente perante a otimização da capacidade de absorção de luz do filme fino na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis), o que é algo fundamental para o aumento da eficiência de dispositivos orgânicos como os OPVs.

A próxima etapa do trabalho seria, então, a construção dos dispositivos OPVs e OLEDs considerando os resultados obtidos e a posterior caracterização dos dispositivos produzidos, entretanto, devido à pandemia do SARS-CoV-2 (*COVID-19*) não foram possíveis a conclusão dessas etapas.

ABSTRACT

Organic Electronic is one of the main branches of research today due to the limitations found by Silicon electronics, as well as the productive advantages that organic materials feature. This technology is still emerging and has great potential, therefore new research on the behavior of organic semiconductors applied in electronic devices, such as OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) and OPVs (Organic Photovoltaics), are of great technological and scientific interest.

The main objective of this work is to study the behavior of organic multilayer systems through the production and characterization of semiconductor systems. In this sense, multilayer systems were produced by the deposition of organic semiconductors *Zinc Phthalocyanine* (ZnPc) and *N,N'-Diethyl-3,4,9,10-perylenediacarboximide* (PTCDI-C8), which act as electron donor and electron acceptor, respectively. The thin films produced were then submitted to a spectroscopic analysis, in which promising results were obtained. Especially in the face of the optimization of the light absorption capacity of thin film in the Ultraviolet and Visible region (UV-Vis), which is something fundamental to increase the efficiency of organic devices such as OPVs.

The next step of this project would be then the construction of OPVs and OLEDs devices considering the results obtained and the subsequent characterization of the devices produced. Nevertheless, due to the pandemic of SARS-CoV-2 (*COVID-19*) the conclusion of those next steps was not possible.

Lista de imagens

Figura 1 - Espectro eletromagnético (Adaptado) [7].....	12
Figura 2 - Representação de um sistema multicamada em um dispositivo OLED. [4]	13
Figura 3 - Esquematização do processo de "Spin-Coating". Inicialmente deposita-se a solução (Semicondutor + Solvente) preparada no substrato desejado. Em seguida aplica-se uma rotação afim de “espalhar” a solução de forma homogênea no substrato. Por fim, realiza-se o processo de evaporação do solvente e recozimento do filme (Cura) (Adaptado) [8]......	15
Figura 4 - Diagrama de Energia do processo de eletroluminescência de um dispositivo OLED típico. (Adaptado) [9]	16
Figura 5 - Esquematização típica de um OPV. A estrutura das camadas, lida de cima para baixo, consiste de um cátodo, uma camada absorvedora de luz ou sensibilizadora, uma camada acceptora de elétrons ("tipo n"), uma camada doadora de elétrons ("tipo p") e um ânodo (Adaptado) [10].....	17
Figura 6 - Diagrama de Energia do mecanismo de conversão fotovoltaica em uma OPV. (Adaptado) [9] ..	19
Figura 7 - Estrutura molecular da Ftalocianina de base livre. [14].....	23
Figura 8 - Estrutura molecular da ZnPc [11].	24
Figura 9 - Espectros de Absorção UV-vis para filmes PVD (deposição física de vapor) de ZnPc evaporados sobre quartzo, sem interrupção [14].	25
Figura 10 - Estrutura molecular do PTCDI-C8. [12].....	27
Figura 11 - Dados experimentais e teóricos do espectro de absorção do PTCDI-C8 com o solvente a) Clorofórmio b) Etanol c) Metanol. [16]	28
Figura 12 - Balança Analítica para Laboratório “Adventurer OHAUS”	30
Figura 13 - Agitador de Tubos de Ensaio “Lab Dancer IKA”.....	31
Figura 14 - Aparelho de Banho de Ultrassom “QUIMIS”.....	32
Figura 15 - Aparelho Spin-Coater da SWIN Co.....	33
Figura 16 - Chapa aquecedora elétrica para laboratório “YS-200S da Y-TEC”.....	34
Figura 17 - Espectrofômetro “Varian Cary 50 UV-Vis”.....	35
Figura 18 - Exemplificação da limpeza das amostras para realização da análise espectroscópica	36
Figura 19 - Esquematização do posicionamento das amostras no teste de espectroscopia de absorção.....	37
Figura 20 – Espectros de absorção das amostras com 1 camada de ZnPc, depositada pela técnica de “Spin Coating”	39
Figura 21 – Espectros de absorção das amostras com 2 camadas de ZnPc, depositadas pela técnica de “Spin Coating”.....	39
Figura 22 - Espectros de absorção das amostras com 3 camadas de ZnPc depositadas pela técnica de “Spin Coating”.....	40
Figura 23 - Comparação dos espectros de absorção das amostras com 1 camada de ZnPc, com 2 camadas de ZnPc e com 3 camadas de ZnPc, depositadas pela técnica de “Spin Coating”.....	40

Figura 24 - Gráfico comparativo do valor médio dos picos de Absorbância (720 nm e 620 nm) em função do número de camadas de ZnPc depositadas por “Spin Coating”	42
Figura 25 - Espectros de absorção das amostras com 1 camada de PTCDI-C8, depositada pela técnica de “Spin Coating”.	43
Figura 26 - Espectros de absorção das amostras com 2 camadas de PTCDI-C8, depositadas pela técnica de “Spin Coating”	44
Figura 27 - Espectros de absorção das amostras com 3 camadas de PTCDI-C8, depositadas pela técnica de “Spin Coating”.	44
Figura 28 - Espectros de absorção das amostras com 4 camadas de PTCDI-C8, depositadas pela técnica de “Spin Coating”.	45
Figura 29 - Espectros de absorção das amostras com 5 camadas de PTCDI-C8, depositadas pela técnica de “Spin Coating”.	45
Figura 30 - Comparaçao entre os espectros de absorção das amostras com 1, 2, 3, 4 e 5 camadas de PTCDI-C8 depositadas pela técnica de “Spin Coating”.....	46
Figura 31 - Gráfico comparativo do valor médio dos picos de Absorbância (570 nm, 530 nm e 490 nm) em função do número de camadas de PTCDI-C8 depositadas por “Spin Coating”	48
Figura 32 - Espectros de absorção do sistema multicamadas na configuração 2:3, depositado pela técnica de “Spin Coating”.	49
Figura 33 - Espectros de absorção do sistema multicamada na configuração 2:3:2, depositado pela técnica de “Spin Coating”.....	50
Figura 34 - Espectros de absorção do sistema multicamada na configuração 2:3:2:3, depositado pela técnica de “Spin Coating”.....	50
Figura 35 - Comparaçao entre os espectros de absorção s dos sistemas multicamadas, depositados pela técnica de “Spin Coating”.	51
Figura 36 - - Gráfico comparativo do valor médio dos picos de Absorbância, referentes tanto ao ZnPc (620nm e 720nm) quanto ao PTCDI-C8 (490nm, 530nm e 570nm), em função da configuração dos sistemas de multicamadas semicondutoras.....	52
Figura 37 - Espectros de absorção de 1 camada de ZnPc depositada pelo segundo método “Deposição em substrato pré-aquecido”.....	54
Figura 38 - Espectros de absorção de 2 camadas de ZnPc depositadas pelo segundo método “Deposição em substrato pré-aquecido”.....	54
Figura 39 - Gráfico comparativo do valor médio dos picos de Absorbância do ZnPc (720 nm e 620 nm) em função do número de camadas produzidas pelo método de “Deposição em substrato pré-aquecido”	55
Figura 40 - Espectros de absorção do sistema multicamada configuração 2:1 (2 camadas de ZnPc e 1 de PTCDI-C8) depositadas pelo segundo método “Deposição em substrato pré-aquecido”.....	57
Figura 41 - Comparaçao entre os espectros de absorção dos filmes finos depositados pelo segundo método “Deposição em substrato pré-aquecido”.....	57
Figura 42 - Comparaçao entre os espectros de absorção dos sistemas multicamadas produzidas pelos dois métodos de deposição.....	58

Figura 43 - Gráfico comparativo das intensidades relativas aos picos de absorbância dos sistemas multicamadas produzidas pelos dois métodos de deposição.	59
Figura 44 - Gráfico comparativo da Otimização da Absorbância x Comprimento de Onda para o segundo método de “Deposição em substrato pré-aquecido”	60
Figura 45 - Configuração da célula fotovoltaica construída por Jun Y. K e Allen J. B. [17]	62
Figura 46 - Espectro de absorção dos filmes finos evaporados em um substrato de vidro ITO (Adaptada [17]).	62
Figura 47 - Tabela das propriedades elétricas. (Adaptada) [17]	63

Lista de tabelas

Tabela 1 - Valores experimentais obtidos dos gaps de energia (eV) entre os orbitais HOMO-LUMO para os diferentes solventes e concentrações (mM) (Adaptado) [16]	29
Tabela 2 - Resultados obtidos para as amostras de ZnPc pela análise espectroscópica (Sendo: ABS a 720 nm = ABS $\lambda_{\text{máx}}(720\text{nm})$ – ABS $\lambda_{\text{mín}}(500\text{nm})$; ABS a 620 nm = ABS $\lambda_{\text{máx}}(620\text{nm})$ – ABS $\lambda_{\text{mín}}(500\text{nm})$).	41
Tabela 3 - – Resultados obtidos para as amostras de PTCDI-C8 pela análise espectroscópica (Sendo: ABS a 570 nm = ABS $\lambda_{\text{máx}}(570\text{nm})$ – ABS $\lambda_{\text{mín}}(800\text{nm})$; ABS a 530 nm = ABS $\lambda_{\text{máx}}(530\text{nm})$ – ABS $\lambda_{\text{mín}}(800\text{nm})$; ABS a 490 nm = ABS $\lambda_{\text{máx}}(490\text{nm})$ – ABS $\lambda_{\text{mín}}(800\text{nm})$).	47
Tabela 4 – Resultados obtidos pela análise espectroscópica dos sistemas multicamadas depositadas pela técnica de “Spin Coating” (Obs: para este caso tomou-se a ABS $\lambda_{\text{mín}} = 800\text{nm}$, na determinação quantitativa das ABS a 490, 530, 570, 620 e 720 nm).	52
Tabela 5 - Resultados obtidos pela análise espectroscópica das amostras de ZnPc depositadas pelo método de “Deposição em substrato pré-aquecido”.....	55
Tabela 6 - Comparaçāo das absorbâncias médias a 720 nm e a 620 nm entre as amostras depositadas pelos dois métodos: Spin-Coating e Deposição em Substrato pré-aquecido.	56
Tabela 7 - Comparaçāo das absorbâncias médias (720 nm, 620 nm, 570 nm, 530 nm e 490 nm) entre os sistemas de multicamadas condutoras depositados pelos dois métodos: Spin-Coating e Deposição em Substrato pré-aquecido.	59
Tabela 8 - Comparaçāo das absorbâncias médias (720 nm, 620 nm, 570 nm, 530 nm e 490 nm) entre 1 camada de ZnPc; 1 camada de PTCDI-C8 e o Sistema Híbrido Multicamadas obtido através da deposição intercalada dos semicondutores.	61

Sumário

1	Introdução.....	10
2	Objetivos.....	10
3	Revisão Bibliográfica	11
3.1	Semicondutores Orgânicos	11
3.1.1	Mecanismo de Condução	12
3.2	Diodos Emissores de Luz Orgânicos	13
3.2.1	Fabricação de dispositivos OLEDs	14
3.2.2	Funcionamento de um dispositivo OLED	15
3.3	Células Solares Orgânicas.....	16
3.3.1	Fabricação de um dispositivo OPV	17
3.3.2	Funcionamento de uma OPV.....	18
3.3.3	Principais semicondutores orgânicos empregados nas OPVs.....	20
4	Materiais e Métodos.....	22
4.1	Materiais	23
4.1.1	Zinco Ftalocianina (ZnPc).....	23
4.1.2	PTCDI-C8	26
4.2	Métodos	29
4.2.1	Preparação das soluções de semicondutores	29
4.2.2	Preparação dos Filmes finos	32
4.2.3	Caracterização óptica por espectroscopia de absorção	35
5	Resultados.....	38
5.1	Caracterização Óptica	38
5.1.1	Filmes finos de ZnPc produzidos pela técnica de “Spin Coating”	38
5.1.2	Filmes Finos de PTCDI-C8 produzidos pela técnica de “Spin Coating”	43
5.1.3	Sistemas de multicamadas de ZnPc e PTCDI-C8 depositados pela técnica de “Spin Coating”	48
5.1.4	Sistemas produzidos pelo segundo método exposto (“Deposição em substrato pré-aquecido”).....	53
5.1.5	Comparação entre as técnicas de “Spin Coating” e de “Deposição em substrato pré-aquecido”	58
5.2	Otimização da capacidade de absorção no UV-Vís	60
5.3	Comparação dos resultados com outras pesquisas científicas.....	61
6	Conclusões	64
7	Referências Bibliográficas	66

1 Introdução

A eletrônica orgânica ou comumente chamada de “eletrônica de plástico” é um tópico crescente tanto na indústria como em pesquisas científicas e tecnológicas. A mesma baseia-se na utilização de compostos orgânicos semicondutores, polímeros e macromoléculas para produção de dispositivos com propriedades ópticas e elétricas, como os Diodos Emissores de Luz Orgânicos (OLEDs) e Células Solares Fotovoltaicas Orgânicas (OPVs).

A motivação e o grande interesse nessa área de estudo estão na facilidade de fabricação e processamento, bem como no baixo custo de produção em comparação com os dispositivos tradicionalmente produzidos com Silício. No entanto, essa tecnologia ainda está em crescimento e estudos recentes [1,2,3] demonstram indícios de que a inclusão de sistemas multicamadas semicondutoras aumentam a eficiência dos dispositivos orgânicos produzidos. Portanto, o estudo sobre o comportamento dos dispositivos multicamadas semicondutoras é de grande interesse tecnológico e científico.

2 Objetivos

Este trabalho de formatura tem como o objetivo estudar o comportamento de sistemas de multicamadas semicondutoras orgânicas, posteriormente, haveria a construção de dispositivos OLED e OPV multicamadas e avaliação de desempenho dos mesmos. Entretanto, devido à pandemia do coronavírus e a paralização dos laboratórios da universidade não se foi possível concluir todas essas etapas. Nesse sentido, buscou-se

aprofundar na revisão bibliográfica sobre os materiais semicondutores orgânicos, com ênfase especial nos semicondutores empregados, o ZnPc e o PTCDI-C8.

As etapas desse trabalho são descritas a seguir:

- 1) Caracterização óptica dos materiais semicondutores empregados e estudo da literatura sobre os mesmos.
- 2) Construção e caracterização dos dispositivos OLEDs e OPVs com os semicondutores ZnPC e PTCDI-C8 (atividade programada, porém impossibilitada de ser realizada).

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Semicondutores Orgânicos

Os semicondutores orgânicos são em geral polímeros ou macromoléculas formadas majoritariamente por átomos de carbono e hidrogênio, podendo conter alguns heteroátomos como enxofre, nitrogênio, cloro, oxigênio, entre outros. De forma semelhante aos semicondutores inorgânicos, tais compostos orgânicos apresentam a existência de uma banda de energia proibida além da possibilidade de condução de elétrons e buracos [4].

Existem duas grandes famílias de semicondutores orgânicos: os polímeros π -conjugados, como por exemplo os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) ou os polifluorenos [5], e os oligômeros. Além disso, estes podem ser divididos em dois tipos de acordo com as cargas majoritárias transportadas, isto é, caso a carga majoritária seja buracos, o semicondutor será do tipo “p”, e caso os elétrons sejam a carga majoritária, denomina-se o semicondutor de tipo “n” [4].

3.1.1 Mecanismo de Condução

O mecanismo de condução nos semicondutores orgânicos é realizado pelos saltos efetuados (*Hopping* do inglês) entre os orbitais moleculares ocupados de maior energia, HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), bem como entre os orbitais moleculares desocupados de menor energia, LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). [6]

Os orbitais HOMO e LUMO em muitas formas são semelhantes às bandas de valência e bandas de condução dos semicondutores inorgânicos. No entanto, enquanto que a diferença energética entre as bandas de valência e condução, geralmente chamado de *bandgap* do inglês, apresenta um valor típico de 1-2 eV, nos semicondutores orgânicos esse *gap* entre o HOMO-LUMO é tipicamente de 1,4 - 3,3 eV. Estes valores equivalem a aproximadamente 336 – 886 nm que por sua vez correspondem ao espectro visível de 400nm – 700nm (Figura 1).

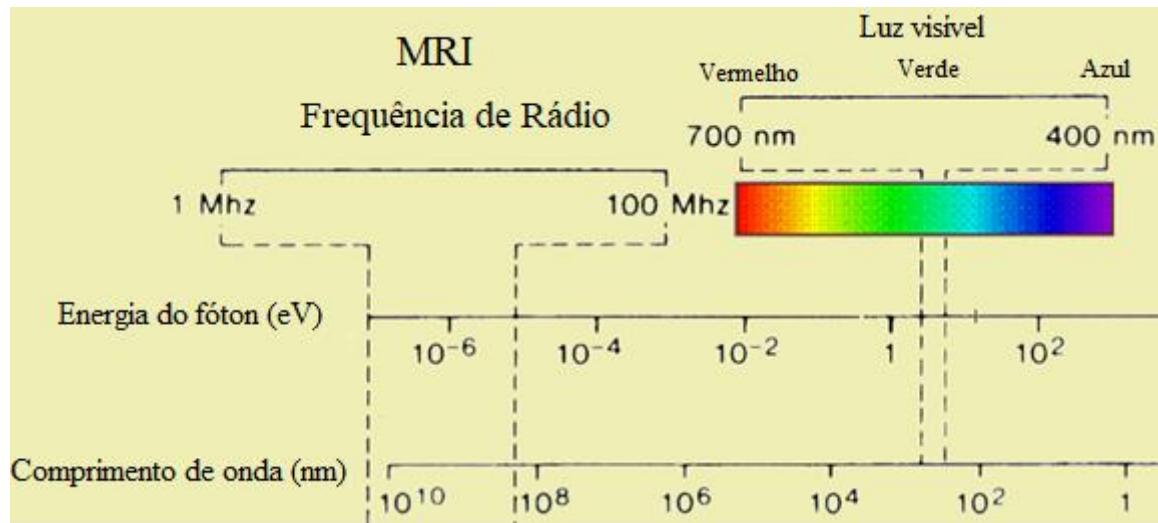


Figura 1 - Espectro eletromagnético (Adaptado) [7].

3.2 Diodos Emissores de Luz Orgânicos

O diodo emissor de luz orgânico ou o OLED (*Organic Light Emitting Diode* do inglês) é um dispositivo eletrônico formado, em geral, por uma estrutura multicamada de semicondutores orgânicos situada entre um cátodo e um ânodo, como exemplificado na Figura 2.

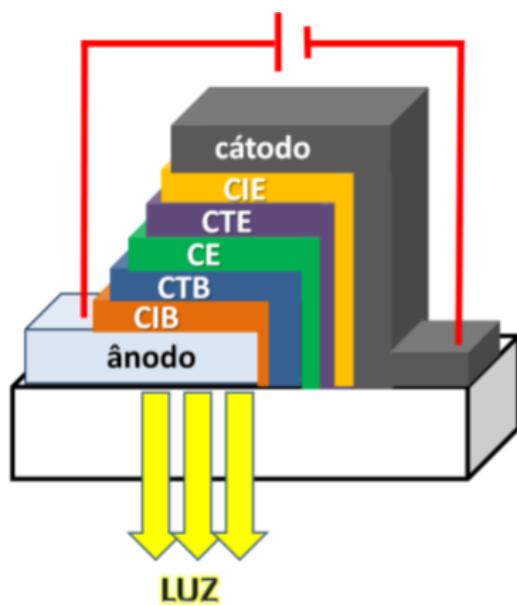


Figura 2 - Representação de um sistema multicamada em um dispositivo OLED. [4]

Nessa figura, o sistema de multicamadas semicondutoras está representado da seguinte forma: CIE é a Camada Injetora de Elétrons; CTE é a Camada Transportadora de Elétrons; CE é a Camada Emissora; CTB é a Camada Transportadora de Buracos e a CIB é a Camada Injetora de Buracos. Essa configuração de multicamadas demonstra uma eficiência maior, caso comparado com as estruturas monocamada ou bicamadas, visto que o maior número de camadas possibilita um melhor balanceamento dos pares de elétrons-buracos necessários para emissão de luz na região desejada [4].

3.2.1 *Fabricação de dispositivos OLEDs*

O processo de fabricação de um dispositivo OLED pode ser resumido nas seguintes etapas:

- I. A primeira etapa é a deposição do ânodo. Geralmente, deposita-se óxidos metálicos, como o ITO (Óxido de Índio e Estanho) por exemplo, através da técnica de “Pulverização Catódica” (“*Sputtering*” do inglês). Comumente, deposita-se essa camada de ânodo em um substrato transparente como o vidro.
- II. Em seguida, depositam-se as camadas semicondutoras orgânicas. Como já apresentado, existem dois tipos de semicondutores orgânicos que podem ser depositados. Os Oligômeros que geralmente são depositados pela técnica de “Evaporação Térmica em alto vácuo”. E os Polímeros que são depositados a partir de soluções pelas técnicas de “*Dip – Coating*”, “*Spin-Coating*”, etc. Essa última técnica é bastante empregada na fabricação de diversos dispositivos eletrônicos e pode ser melhor exemplificada na Figura 3.
- III. A última etapa é a deposição do cátodo, tipicamente metais como Alumínio, por meio da técnica de “Evaporação Térmica”.

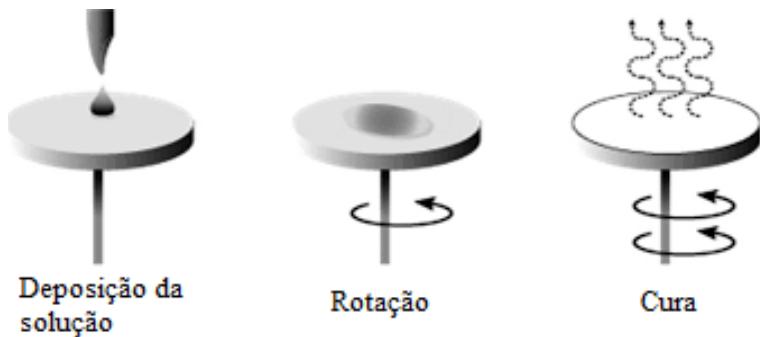


Figura 3 - Esquematização do processo de "Spin-Coating". Inicialmente deposita-se a solução (Semicondutor + Solvente) preparada no substrato desejado. Em seguida aplica-se uma rotação afim de “espalhar” a solução de forma homogênea no substrato. Por fim, realiza-se o processo de evaporação do solvente e recozimento do filme (Cura) (Adaptado) [8].

Vale ressaltar, no entanto, que a ordem de fabricação pode ser invertida, isto é, depositando-se inicialmente um catodo transparente, e permitindo assim diversas outras aplicações como a fabricação de um OLED transparente.

3.2.2 Funcionamento de um dispositivo OLED

De forma resumida, o funcionamento de um dispositivo OLED ocorre da seguinte forma (Figura 4):

1. Inicialmente, aplica-se uma tensão entre os eletrodos do dispositivo, promovendo uma injeção de buracos (portadores positivos) pelo ânodo (ITO) e uma injeção de elétrons (portadores negativos) pelo cátodo (Al). Essas injeções dependem, no caso da injeção de buracos, da diferença de energia (Δh) entre a energia do orbital HOMO (Φ_{Homo}) e a função trabalho do ânodo (Φ_A), e no caso da injeção de elétrons, da diferença de energia (Δe) entre a energia do orbital LUMO (Φ_{LUMO}) e a função trabalho do cátodo (Φ_C).

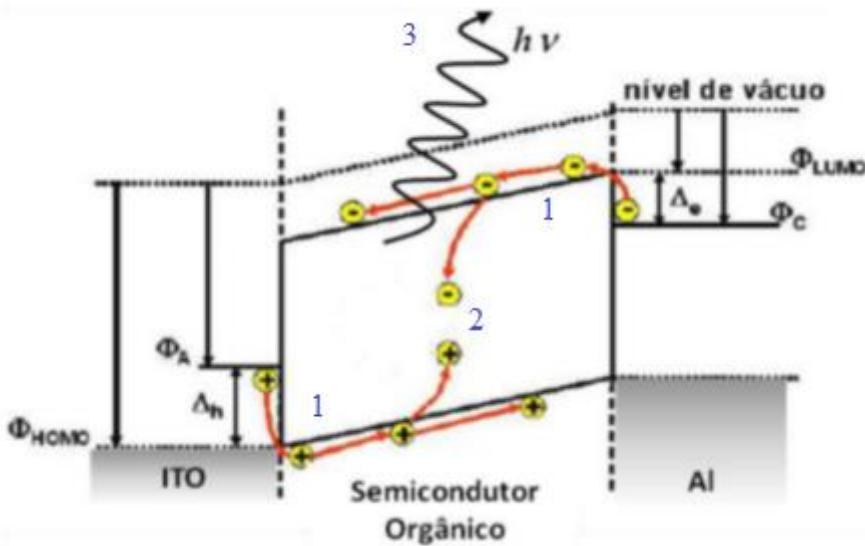


Figura 4 - Diagrama de Energia do processo de eletroluminescência de um dispositivo OLED típico. (Adaptado) [9]

2. Os buracos e os elétrons são em seguida transportados, respectivamente, pelos HOMO e LUMO, até a camada eletroluminescente onde interagem entre si e levam à formação de um exciton (uma quasipartícula formada por um elétron e um buraco ligados através da interação coulombiana).
3. Os excitons encontram-se nos estados excitados do material. Por fim, ao ocorrer o decaimento desses estados excitados para outros de menor energia ocorre então a liberação de fótons. A cor emitida pelo OLED depende do valor da diferença energética “gap” do semicondutor orgânico na camada eletroluminescente [9].

3.3 Células Solares Orgânicas

Uma Célula Solar Orgânica ou um OPV (*Organic Photovoltaic* do inglês) são dispositivos capazes de converter a energia luminosa solar em energia elétrica através do

efeito fotovoltaico. Nesse contexto as células fotovoltaicas orgânicas aparecem como uma alternativa promissora às células fotovoltaicas de silício, visto que apresentam as vantagens de serem leves, flexíveis, relativamente simples de serem produzidas e possuírem um baixo custo de produção.

Esse dispositivo é composto por uma estrutura multicamada semicondutora orgânica sensível à radiação eletromagnética solar, que está no meio de dois eletrodos, como podemos ver na Figura 5.

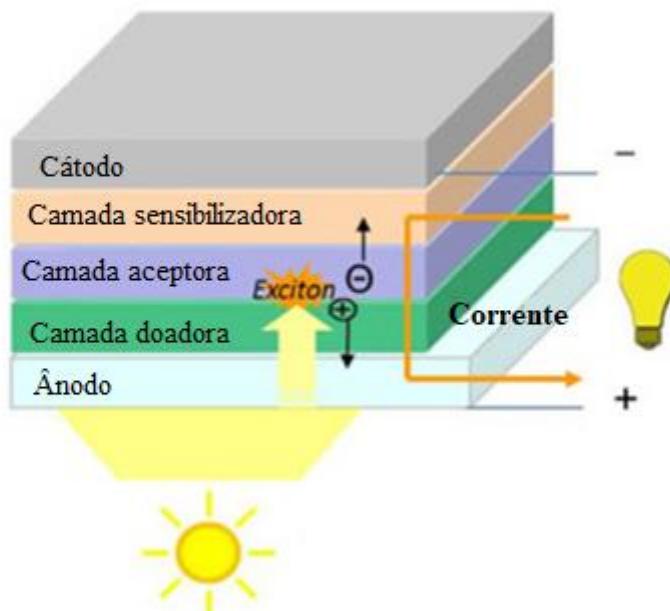


Figura 5 - Esquematização típica de um OPV. A estrutura das camadas, lida de cima para baixo, consiste de um cátodo, uma camada absorvedora de luz ou sensibilizadora, uma camada acceptora de elétrons ("tipo n"), uma camada doadora de elétrons ("tipo p") e um ânodo (Adaptado) [10].

3.3.1 Fabricação de um dispositivo OPV

O processo de fabricação de uma Célula Solar Orgânica é muito semelhante à fabricação dos OLEDs. Logo, novamente, esse processo pode ser resumido em 3 etapas:

- I. Deposição de uma camada de ânodo, pelas técnicas de “Pulverização Catódica” ou “Evaporação térmica”.
- II. Deposição das camadas semicondutoras, que pode ser realizada por diversas técnicas, entre elas o “Spin-Coating”. As duas camadas essenciais são a camada doadora e a camada acceptora. No entanto, de acordo com as pesquisas realizadas por Ichikawa e colaboradores, a utilização de camadas absorvedoras de luz com espectros de absorção complementares podem acarretar em uma melhora na eficiência da célula solar [2,3].
- III. Por fim, deposita-se o cátodo comumente pela “Evaporação Térmica”, embora existem outras técnicas que podem ser empregadas.

3.3.2 *Funcionamento de uma OPV*

As células fotovoltaicas orgânicas (OPVs) são baseadas na heterojunção resultante de um material doador de elétrons (D) e um material acceptor de elétrons (A). A absorção dos fótons solares cria éxcitons que difundem pela interface dos materiais D/A, onde são dissociados em buracos e elétrons livres. Estes, portadores de cargas de polaridades opostas, são então transportados aos ânodos e cátodos e em seguida as cargas são coletadas pelos eletrodos, resultando assim na geração de energia elétrica.

De forma geral, o funcionamento de uma OPV é relativamente semelhante ao inverso do processo que ocorre em um OLED. A figura 6 mostra um diagrama simplificado do funcionamento do dispositivo.

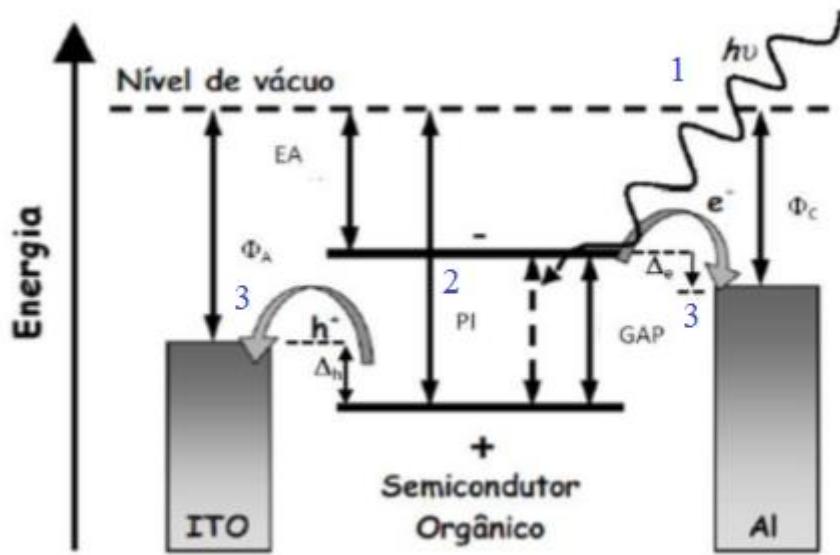


Figura 6 - Diagrama de Energia do mecanismo de conversão fotovoltaica em uma OPV. (Adaptado) [9]

1. Ao submeter um dispositivo OPV à radiação eletromagnética solar, tem-se que os fótons proveniente da luz solar interagem com a camada ativa do material orgânico e geram uma excitação nos elétrons que deixam o orbital HOMO para o LUMO.
 2. Essa foto-excitação do elétron de $\pi \rightarrow \pi^*$ (HOMO \rightarrow LUMO) deixa um buraco no orbital de maior energia ocupado. Logo, se estabelece a seguinte situação no qual, no orbital HOMO estão os buracos, enquanto no orbital LUMO estão os elétrons.
 3. A última etapa do processo é a coleta dos elétrons e buracos pelos eletrodos, o cátodo (Al na figura 6) e o ânodo (ITO na figura 6) respectivamente. Para que essa coleta de elétrons e buracos ocorra é necessário que a seguinte condição seja satisfeita:

$$(PI - EA) > [\Delta h - (\Phi_{Homo} + \Phi_A)]$$

Onde PI é o Potencial de Ionização do doador de elétrons; EA é a Afinidade Eletrônica do receptor de elétrons; Φ_{Homo} é a energia do orbital HOMO; Φ_A é a função trabalho do ânodo. [9]

3.3.3 Principais semicondutores orgânicos empregados nas OPVs

Existem diversos tipos e classes de semicondutores orgânicos empregados nos dispositivos fotovoltaicos e cada um deles possui uma determinada característica óptica, elétrica, de estabilidade, morfologia de filme, bandas de absorção, etc. E todas essas propriedades influenciam diretamente nas performances dos OPVs. As principais macromoléculas utilizadas nas camadas ativas dos dispositivos solares orgânicos são:

3.3.3.1 Moléculas doadoras de elétrons (D):

I. Moléculas de corante – Dye Molecules

De todas as macromoléculas e moléculas menores, as moléculas de “corante” são talvez as mais estudadas e empregadas no design da camada doadora de elétrons. As principais classes dessas moléculas de corante são: Ftalocianinas (Pc – *Phtalocyanine*); Subftalocianinas (SubPc – *Subphthalocyanine*); Merocianinas (MC – *Merocyanine*); *Squaraine* (SQ); *Diketopyrrolopyrroles* (DPP); *Borondipyrromethene* (BODIPY); *Isoindigo* (ID); Perileno diimidas (PDI – *Perylene Diimides*) e as Quinacridonas (QD - *Quinacridone*).

Em suma, diversas moléculas baseadas em Pc, MC e DPP apresentaram uma elevada performance nos OPVs, com valores de PCE superiores a 6%, algo que pode ser atribuído as fortes taxas de absorbância desses materiais. Interessantemente, diversas moléculas dessa classe podem apresentar espectros de absorção diferentes e

complementares, retendo a compatibilidade com as outras propriedades. Logo, pode-se explorar esse fato e fabricar dispositivos multicamadas combinando dois tipos de moléculas de corante, obtendo assim, dispositivos com uma melhor performance. [19]

II. Oligotiofenos

Os oligotiofenos são sistemas que podem ser unidimensionais, bidimensionais ou tridimensionais, e são uma das maiores famílias de semicondutores orgânicos. Esses tipos de moléculas são amplamente utilizados em OPVs devido à alta mobilidade de cargas e fácil síntese permitindo, assim, um melhor ajuste dos níveis de energia.

III. Derivados de Trifenilamina

A trifenilamina (TPA) tem sido considerada como uma unidade muito promissora para os materiais semicondutores orgânicos, principalmente devido as suas boas propriedades de transporte de buracos e capacidades de doação de elétrons. Os derivados de TPA incluem moléculas do tipo *push-pull* com o TPA no grupo terminal e as moléculas em formato de estrelas com o TPA no seu núcleo. De uma forma geral, esse grupo apresenta boa performance fotovoltaica quando empregado.

3.3.3.2 Moléculas receptoras de elétrons (A):

I. Fulerenos e seus derivados

Os fulerenos e seus derivados têm sido amplamente empregados nas camadas receptoras de dispositivos OPVs por heterojunção de bicamadas ou BHJ OPVs, devido à sua forte tendência de aceitar os elétrons dos semicondutores doadores e da alta mobilidade eletrônica apresentada nos filmes mesmo na forma de compósitos.

Existem diversos exemplos de fulerenos e seus derivados, como o C₆₀, C₇₀, PC₆₁BM, PC₇₁BM, entre outros, e uma das vantagens que essa classe de material apresenta

é que por conta de suas estruturas esféricas, os mesmos se tornam bons receptores em quaisquer direções e essa isotropia na transferência de elétrons é algo extremamente vantajoso, visto que aumenta muito a chance de um alinhamento benéfico com o sistema- π do doador.

II. Rileno Diimidas

As Rileno Diimidas são as principais moléculas, não compostas de fulerenos, utilizadas como alternativas para as camadas receptoras dos OPVs. Esse fato ocorre visto que as mesmas exibem uma excelente fotoestabilidade, uma fácil alteração dos orbitais HOMO-LUMO, grandes coeficientes de absorção, altas mobilidades e afinidades eletrônicas, semelhante ao dos fulerenos, porém com a característica que cada uma dessas propriedades pode ser prontamente adaptada através da substituição e variação nos átomos de nitrogênio das imidas ou no núcleo do rileno.

Os perilenos diimidas estão entre os primeiros e mais empregados aceitadores não-fulereno aplicados em células OPVs [19]. Quando combinados com as Fталocianinas, principalmente de zinco (ZnPc), os melhores desempenhos foram atingidos, sendo que o PCE chegou à 1,3% de acordo com a pesquisa de S. Erten, et. al [20].

4 Materiais e Métodos

Os materiais utilizados nesse projeto são de uso corrente pelos integrantes do Laboratório de Engenharia de Macromoléculas (LEM) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT, POLI-USP) coordenado pela Professora Wang. Vale ressaltar que os materiais empregados foram adquiridos comercialmente ou sintetizados pelo próprio Grupo da Professora Wang.

4.1 Materiais

4.1.1 *Ftalocianina de Zinco (ZnPc)*

As Ftalocianinas foram descobertas accidentalmente como um subproduto da síntese da orto-cianobenzamida pelos cientistas Braun e Tcherniac em 1907 [13] e o termo foi utilizado pela primeira vez em 1933 para descrever essa nova classe de moléculas orgânicas. As Ftalocianinas são macrociclos (macromoléculas cíclicas) fortemente conjugados e apresentam uma estrutura molecular plana, centrossimétrica, podendo exibir várias formas polimórficas e com uma fórmula geral de $C_{32}H_{16}N_8$ [14]. Sua estrutura molecular de base livre pode ser melhor visualizada na figura 7.

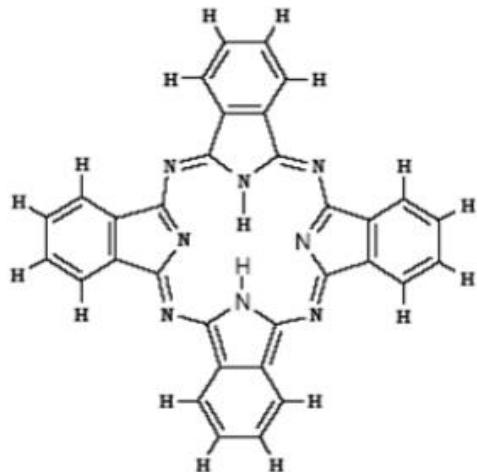


Figura 7 - Estrutura molecular da Ftalocianina de base livre. [14]

Substituindo os átomos de Hidrogênio do macrociclo da Ftalocianina por um átomo metálico (tais como o Fe, Co, Zn, Mg, entre outros) obtém-se a formação das chamadas metaloftalocianinas (MPc's). As MPc's possuem uma estrutura eletrônica altamente conjugada do ligante Pc conferida por 18 elétrons π . Além disso, as mesmas apresentam

características extremamente interessantes como alta estabilidade química e térmica, que somadas às suas propriedades semicondutoras, fotocondutoras (com absorção de luz na região do UV-vis), fotossintéticas, luminescentes, óticas não-lineares e de armazenamento óptico, as tornam materiais muito relevantes para formação de filmes finos em sistemas multicamadas semicondutoras. [14]

As ZnPc's são macromoléculas cíclicas aromáticas que possuem uma molécula de Zinco como átomo central (figura 8).

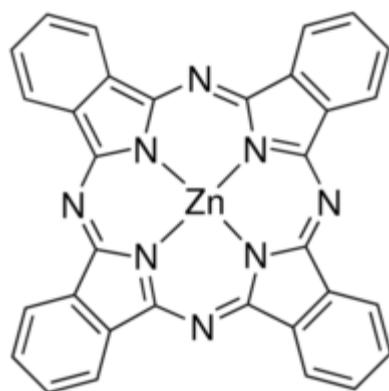


Figura 8 - Estrutura molecular da ZnPc [11].

Este material apresenta uma intensa coloração azulada, propriedades fotossensibilizadoras e uma significativa interação eletrostática entre os orbitais $\pi-\pi$ [11]. De acordo com a pesquisa realizada por Antonio A. Z, 2009 [14], a espessura e a organização molecular dos filmes de ZnPc exercem grande influência nas propriedades finais dos mesmos, em especial no índice de absorbância, como pode ser visto na figura 9.

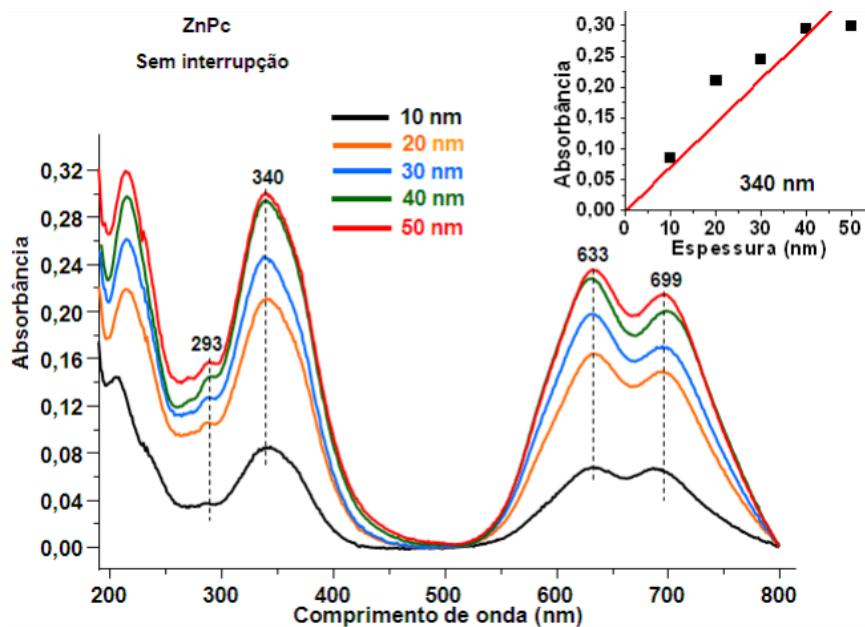


Figura 9 - Espectros de Absorção UV-vis para filmes PVD (deposição física de vapor) de ZnPc evaporados sobre quartzo, sem interrupção [14].

Analizando a figura 9, é possível observar duas bandas típicas da Ftalocianina: A banda de Soret ou banda B, caracterizada pela localização na região de 340 nm e um “ombro” em 293 nm que indica a coexistência de monômeros e dímeros. Já a banda Q referente às formas diméricas e à formação agregados em 633 nm e à forma monomérica em 699 nm. O pequeno gráfico contido no canto superior direito da figura 9 representa a absorbância em função da espessura dos filmes preparados que foram acompanhados pela espectroscopia de UV-vis por meio do crescimento da banda de Soret, com comprimento de onda de 340 nm. Observa-se que a intensidade de absorção não é exatamente linear com o aumento da espessura do filme, o que indica que a técnica empregada de deposição dos filmes por evaporação pode depositar quantidades desiguais do material [14, 15]. Tal problema também pode ocorrer pela técnica de deposição por “Spin-Coating”, porém, como será posteriormente explicado, no entanto, podem-se empregar alguns métodos para minimizar esse problema.

Devido às propriedades semicondutoras e fotossensibilizadoras da ZnPc, a mesma será empregada, nessa pesquisa, na camada doadora de elétrons como um semicondutor orgânico “tipo p”.

4.1.2 PTCDI-C8

Os “*Perilenodiimidas*” (PTCDIs) são macromoléculas semicondutoras orgânicas que têm atraído grande interesse na fabricação de dispositivos optoeletrônicos, tais como transistores, diodos emissores de luz e células fotovoltaicas devido às suas propriedades foto-estáveis e térmicas sob um feixe de luz visível, como também elevada mobilidade de elétrons ou “n”.

Existem diversos derivados dos “Perilenos” (PTCDI-M, onde o M refere-se ao segmento alquila ou arila ligado ao grupo imida e pode ser igual a C5, C7, C8, BP2C10, OSC, entre outros) e muitos deles já são empregados na indústria optoeletrônica. Dentre esses derivados, o PTCDI-C8 ou N,N’-Dioctil-3,4,9,10-perilenodicarboximida (figura 10), um semicondutor orgânico do tipo “n”, têm se destacado em aplicações como em Transistores Orgânicos de Efeitos de Campo (OFETs) e em OPVs devido a maior mobilidade eletrônica (algo em torno de 0.5 a 1 cm²V⁻¹s⁻¹) que estes materiais possuem, em relação aos fulerenos, e a sua alta absorbância de luz no UV-vis [12, 16].

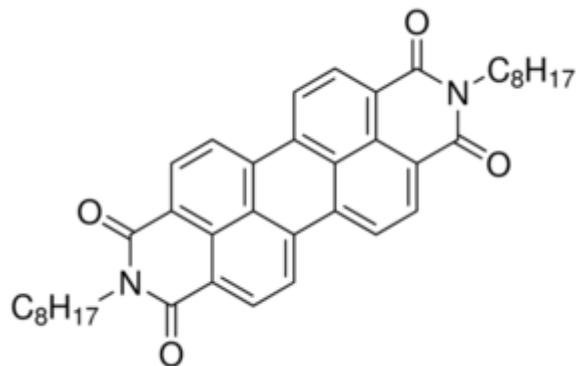


Figura 10 - Estrutura molecular do PTCDI-C8. [12]

De acordo com a pesquisa realizada por Bayram G. et al, em 2018, sobre as propriedades fotônicas, espectroscópicas e estruturais do PTCDI-C8 [16], as interações do soluto-solvente são fundamentais para o entendimento do comportamento molecular e das propriedades finais dos filmes finos produzidos. Nesse sentido os autores do artigo científico realizaram dois experimentos com 3 tipos de solventes: o clorofórmio ou triclorometano (CHCl₃), o etanol (C₂H₅OH) e o metanol (CH₃OH).

O primeiro experimento foi a medição experimental da absorbância do material no espectro do UV-vis e a comparação desses valores com os teóricos. Os resultados encontrados pelos autores podem ser visualizados na figura 11.

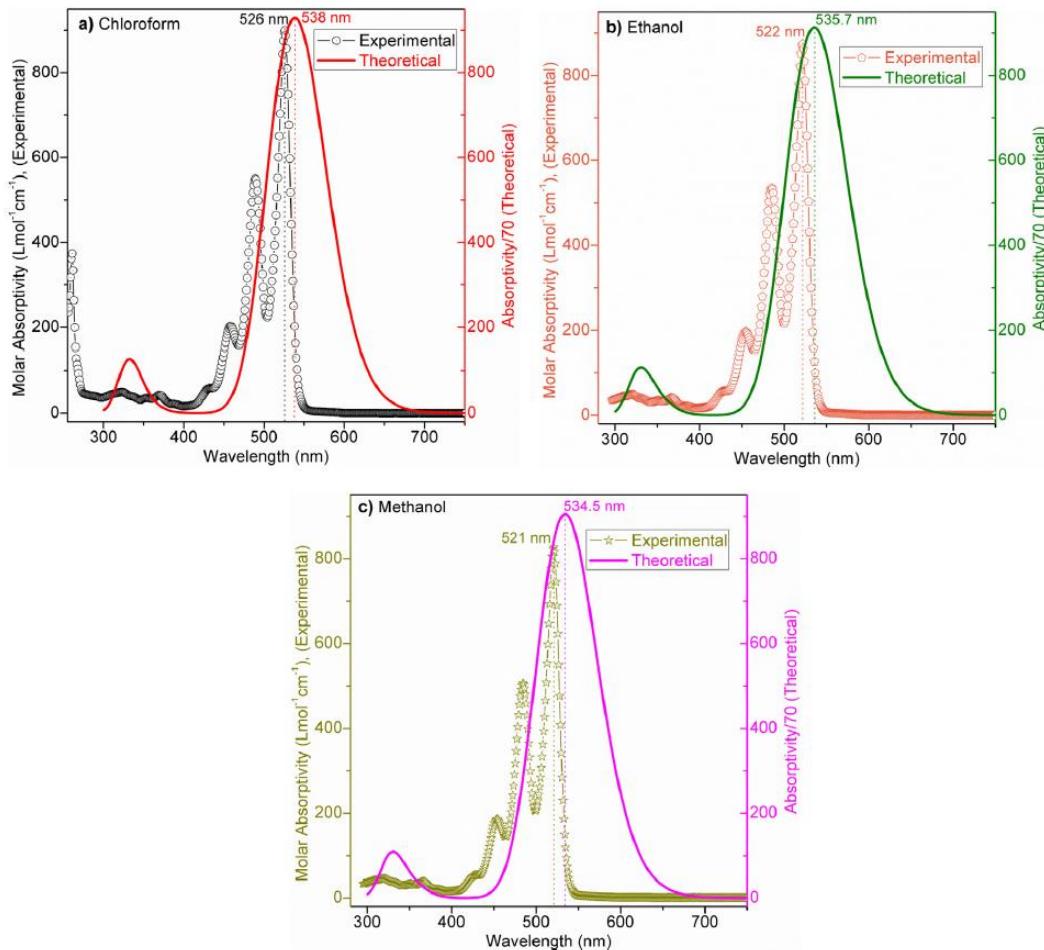


Figura 11 - Dados experimentais e teóricos do espectro de absorção do PTCDI-C8 com o solvente
a) Clorofórmio b) Etanol c) Metanol. [16]

Pela análise dos gráficos representados na figura 11, nota-se que o pico com maior absorbância máxima foi observado no clorofórmio em 526 nm, seguido do etanol em 522 nm e por último do metanol com 521 nm, resultados que estão condizentes com os valores teóricos calculados de 538 nm para o clorofórmio, 535,7 nm para o etanol e de 534,5 para o metanol, em termos de energia relativa.

Em seguida, os autores calcularam também o “gap” de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, visto que este é um forte parâmetro na medição da condutividade eletrônica do material. Os resultados obtidos podem ser vistos abaixo.

Tabela 1 - Valores experimentais obtidos dos gaps de energia (eV) entre os orbitais HOMO-LUMO para os diferentes solventes e concentrações (mM) (Adaptado) [16]

Solventes	E_{gd}	Molaridade
Clorofórmio	2.275	4.648
Etanol	2.292	5.422
Metanol	2.297	6.507

Pela Tabela 1 acima obtém-se que os valores dos *gaps* energéticos ópticos E_{gd} (*Direct optical band gaps*) nos solventes clorofórmio, etanol e metanol são, respectivamente, 2,275 eV; 2,292 eV; 2,297 eV. Com esses valores conclui-se que o PTCDI-C8 possuí o menor valor de *bandgap* óptico (*optical band gap*) com o solvente clorofórmio e o maior valor de banda ótica com o solvente metanol. Logo, para aplicações em optoeletrônicas que menores valores de *bandgaps* são vantajosas, solventes clorados como o clorofórmio são recomendados, visto que a transição eletrônica dentro da molécula do PTCDI-C8 é facilitada. Em outras palavras a energia do *bandgap* (E_g) no clorofórmio, caso comparado com os outros solventes testados, possibilita uma excitação de elétrons dos orbitais HOMO para o LUMO muito mais fácil [16].

Por todos esses motivos, o PTCDI-C8 será empregado na camada receptora como um semicondutor orgânico “tipo n” e na sua preparação será utilizado um solvente clorado.

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação das soluções de semicondutores

A primeira etapa do projeto foi a preparação das soluções, que poderão ser utilizadas para construir dispositivos OLED e OPV contendo sistema multicamada

semicondutora, que consistem de uma quantidade específica de um semicondutor orgânico dissolvido em solvente apropriado. Ambos os compostos são muito pouco solúveis em solventes orgânicos e muitos testes foram feitos para estabelecer o máximo de solubilização sem precipitação. Duas soluções foram selecionadas: Solução de ZnPc/THF (Tetraidrofuran) na concentração de 0,67 mg/mL utilizada para formar a camada doadora de elétrons; e Solução de PTCDI-C8/DCM (Diclorometano) na concentração de 0,06 mg/mL, utilizada para formar a camada aceptora de elétrons.

As soluções foram preparadas nas várias etapas, conforme a descrição:

- I. Medição da quantidade de soluto (ZnPc ou PTCDI-C8 em estado sólido), necessária com uso de balança analítica (Figura 12).



Figura 12 - Balança Analítica para Laboratório “Adventurer OHAUS”

- II. Adição do solvente (THF ou DCM) com o auxílio de uma micropipeta.
- III. Agitação inicial das soluções com o auxílio do equipamento “Lab Dancer” da IKA (Figura 13) até a homogeneização da solução.



Figura 13 - Agitador de Tubos de Ensaio “Lab Dancer IKA”.

IV. Dissolução em banho de ultrassom utilizando o equipamento da QUIMIS (Figura 14), eliminando eventuais corpos de fundo que não foram homogeneizados na agitação inicial das amostras.

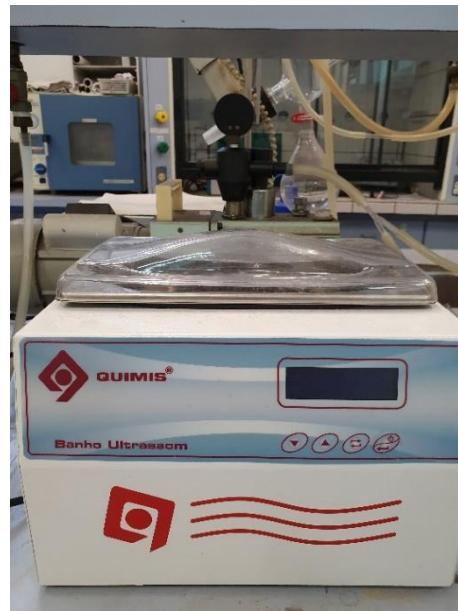


Figura 14 - Aparelho de Banho de Ultrassom “QUIMIS”.

4.2.2 Preparação dos Filmes finos

A deposição dos filmes finos foi realizada em substratos de vidro, devidamente limpos, pela da técnica de “*Spin-Coating*”. Para tal, empregou-se a seguinte metodologia:

- I. Utilizando uma micropipeta depositou-se 100 µL da solução desejada no centro do substrato de vidro, este fixado a vácuo pela máquina “*Spin-Coater*” da SWIN Co. (Figura 15).



Figura 15 - Aparelho Spin-Coater da SWIN Co.

- II. Ajustou-se os parâmetros da máquina para uma rotação de 500 rpm por uma duração total de 50 segundos e ligou-se o equipamento.
- III. Em seguida, levou-se a amostra em um chapa aquecedora elétrica (figura 16), pré-aquecida a 120°C, e deixou-se a amostra no equipamento por um tempo de 20 minutos para que o processo de evaporação/recozimento seja concluído.



Figura 16 - Chapa aquecedora elétrica para laboratório “YS-200S da Y-TEC”.

IV. Para deposição de camadas subsequentes, esperou-se o resfriamento das amostras até a temperatura ambiente e repetiu-se o processo descrito.

Vale ressaltar que uma segunda técnica de deposição foi empregada paralelamente na preparação dos filmes finos com o intuito de melhorar a absorbância dos filmes produzidos. Esta, que será chamada de “Deposição em substrato pré-aquecido”, pode ser descrita da seguinte forma:

- I. Pré-aquecimento do substrato a ser depositado por 20 minutos a uma temperatura de 120°C.
- II. Utilizando uma micropipeta depositou-se 200 µL da solução desejada na totalidade do substrato de vidro, este fixado a vácuo pela máquina *Spin-Coater*.

III. Por fim, levou-se a amostra novamente a chapa de aquecimento por um período de 20 minutos a uma temperatura de 120°C para conclusão do processo de evaporação/recozimento.

4.2.3 Caracterização óptica por espectroscopia de absorção

Após a preparação dos filmes finos, as amostras foram submetidas a análise espectroscópica a fim de determinar e compreender os comportamentos ópticos dos filmes finos produzidos nas regiões de radiação eletromagnética visível e ultravioleta (região UV-Vis). Para tal, utilizou-se o espectrofotômetro *Varian Cary 50 UV-Vis* (figura 18) e o seu programa *Cary WinUV Scan Application*, a metodologia empregada na caracterização por espectroscopia de absorção pode ser descrita da seguinte forma:



Figura 17 - Espectrofotômetro “Varian Cary 50 UV-Vis”.

I. Limpeza da parte inferior do substrato e abertura de um pequeno buraco no filme fino utilizando o solvente adequado para remoção de material orgânico, isto é para os filmes sólidos de ZnPc utilizou-se o solvente THF, enquanto que para os filmes de PTCDI-C8 utilizou-se o DCM (figura 18). Essa parte é importante pois permite descontar a própria absorbância do substrato de vidro ao ser submetido ao teste de análise espectroscópica, garantindo, portanto, que os resultados obtidos após a análise se refiram única e exclusivamente aos filmes produzidos.

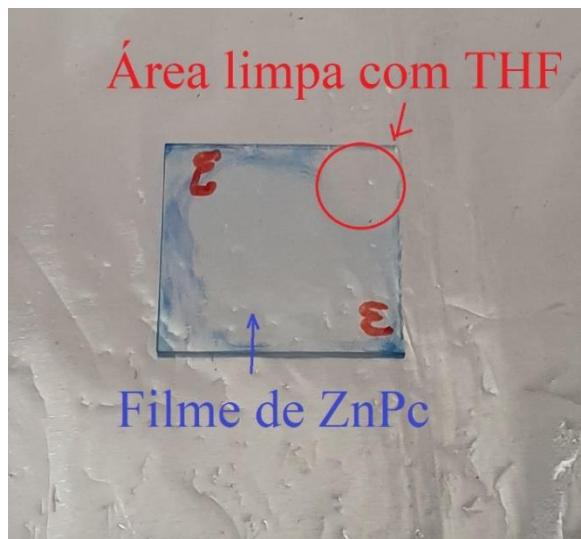


Figura 18 - Exemplificação da limpeza das amostras para realização da análise espectroscópica

II. Ajuste dos parâmetros de varredura no espectrofotômetro:

- Seleção do modo de Varredura (*Scan*)
- Ajuste do alcance de varredura para 800nm – 400nm (Correspondente à faixa de luz visível)
- Ajuste da velocidade de varredura para intermediário
- Ajuste de medição de laser para *Dual Beam*
- Habilitação do modo de calibração de análise (*Zero/Baseline correction*)

- III. Em seguida posiciona-se a amostra de tal forma que o buraco no filme fino esteja alinhado com o laser. Obtendo-se dessa forma a absorbância do substrato de vidro que será posteriormente descontada do valor obtido da amostra (Figura 19).
- IV. Realiza-se, então, uma nova medição, porém desta vez bloqueando a passagem do laser afim de obter o parâmetro de absorbância máxima.
- V. Por fim, com os parâmetros calibrados, posiciona-se a amostra de tal forma que o laser emitido atravesse o seu centro e obtém-se as curvas de absorbância desejadas.



Figura 19 - Esquematização do posicionamento das amostras no teste de espectroscopia de absorção.

5 Resultados

5.1 Caracterização Óptica

As descontinuidades observadas em alguns dos gráficos apresentados nessa secção 5.1 podem ser atribuídos ao próprio sistema de detecção do espectrofotômetro, e tais erros são mais presentes em baixas escalas de absorção ou elevadas escalas de ampliação.

5.1.1 *Filmes finos de ZnPc produzidos pela técnica de “Spin Coating”*

Inicialmente analisou-se os filmes finos de ZnPc produzidos pela técnica de “Spin Coating” afim de compreender seu comportamento óptico e sua faixa de absorbância. Portanto produziu-se 5 amostras com 1 camada depositada de ZnPc, 5 amostras com 2 camadas depositadas de ZnPc e 3 amostras com 3 camadas depositadas de ZnPc, conforme a metodologia explicada. Submeteu-se assim, as mesmas para a análise espectroscópica, obtendo-se os seguintes resultados apresentados a baixo:

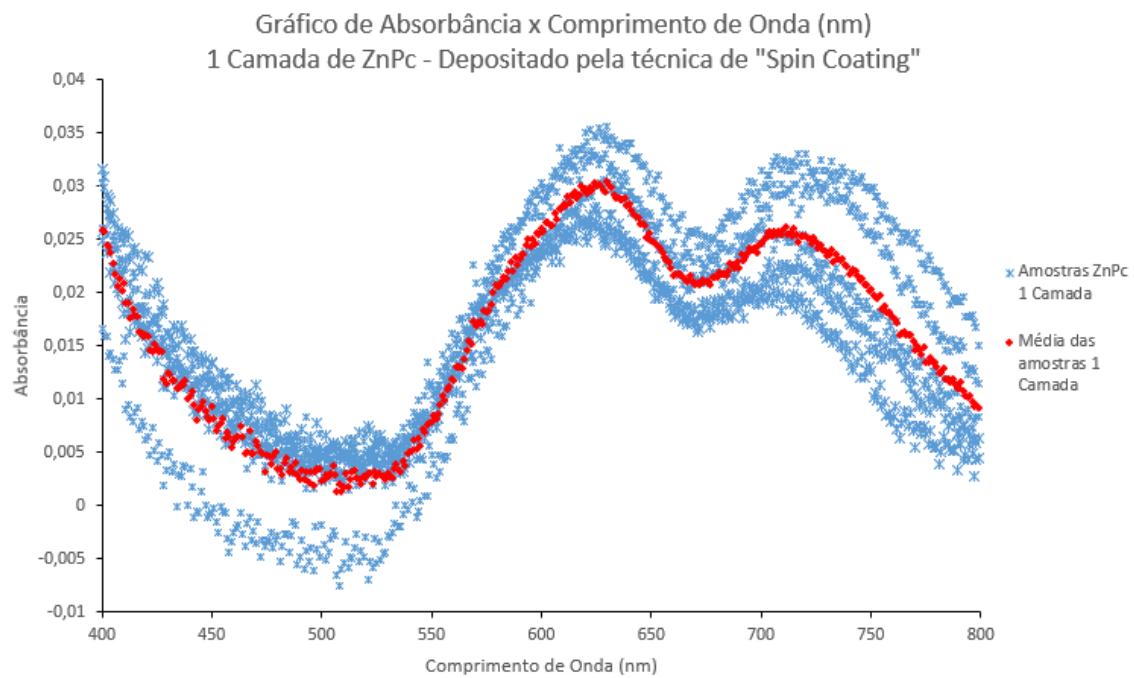


Figura 20 – Espectros de absorção das amostras com 1 camada de ZnPc, depositada pela técnica de “Spin Coating”

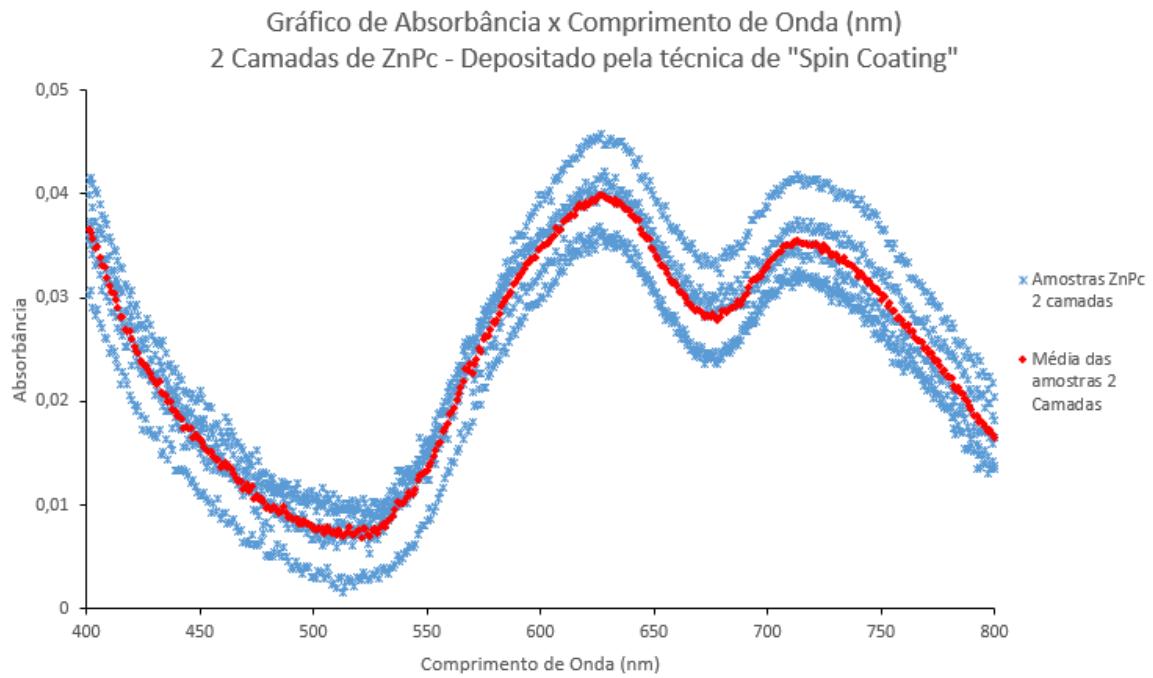


Figura 21 – Espectros de absorção das amostras com 2 camadas de ZnPc, depositadas pela técnica de “Spin Coating”.

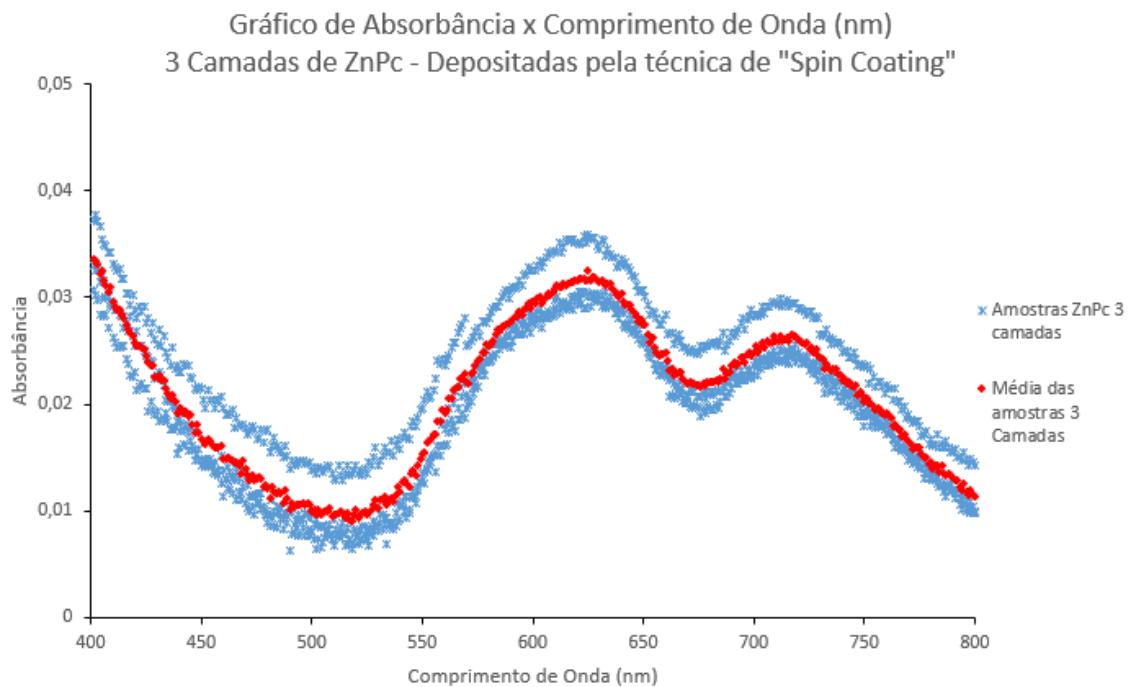


Figura 22 - Espectros de absorção das amostras com 3 camadas de ZnPc depositadas pela técnica de “Spin Coating”.

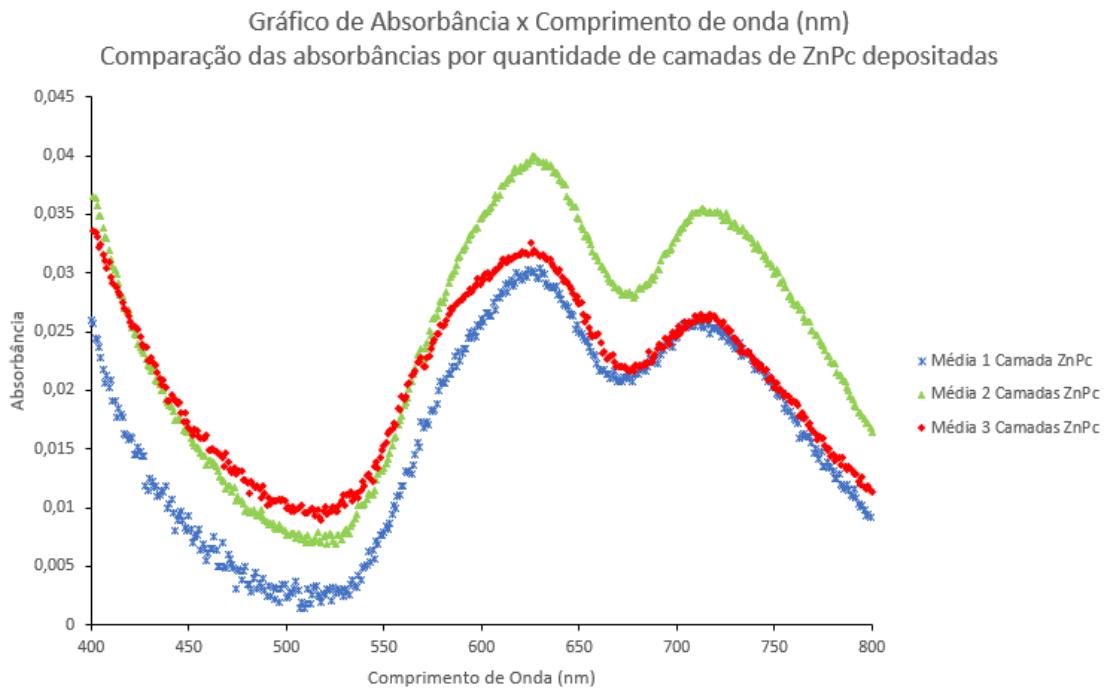


Figura 23 - Comparação dos espectros de absorção das amostras com 1 camada de ZnPc, com 2 camadas de ZnPc e com 3 camadas de ZnPc, depositadas pela técnica de “Spin Coating”.

Com os 4 gráficos obtidos (Figura 20 a 23) e com o auxílio de uma planilha de cálculo eletrônica como o Excel, foi possível comparar a absorbância das amostras referente aos seus picos de absorbância máxima (nos comprimentos de onda de $\lambda \sim 720\text{nm}$ e $\lambda \sim 620\text{nm}$), obtendo dessa forma a seguinte tabela de resultados e o seguinte gráfico comparativo:

	1 Camada de ZnPc depositada		2 Camadas de ZnPc depositadas		3 Camadas de ZnPc depositadas	
	ABS - 720 nm nm	ABS - 620 nm	ABS - 720 nm	ABS - 620 nm	ABS - 720 nm	ABS - 620 nm
<i>Amostra 1</i>	0,022217	0,029672	0,0241372	0,02871	0,015238	0,021336
<i>Amostra 2</i>	0,032783	0,032588	0,0290272	0,031656	0,016559	0,021252
<i>Amostra 3</i>	0,01779	0,020895	0,0307056	0,034457	0,016214	0,022158
<i>Amostra 4</i>	0,014428	0,021961	0,0251206	0,028605	-	-
<i>Amostra 5</i>	0,02742	0,031555	0,0287139	0,033509	-	-
<i>Média</i>	0,022928	0,027334	0,0275409	0,031388	0,016004	0,021582

*Tabela 2 - Resultados obtidos para as amostras de ZnPc pela análise espectroscópica (Sendo:
 ABS a 720 nm = ABS $\lambda_{\text{máx}}(720\text{nm}) - \text{ABS } \lambda_{\text{mín}}(500\text{nm})$; ABS a 620 nm = ABS $\lambda_{\text{máx}}(620\text{nm}) - \text{ABS } \lambda_{\text{mín}}(500\text{nm})$).*

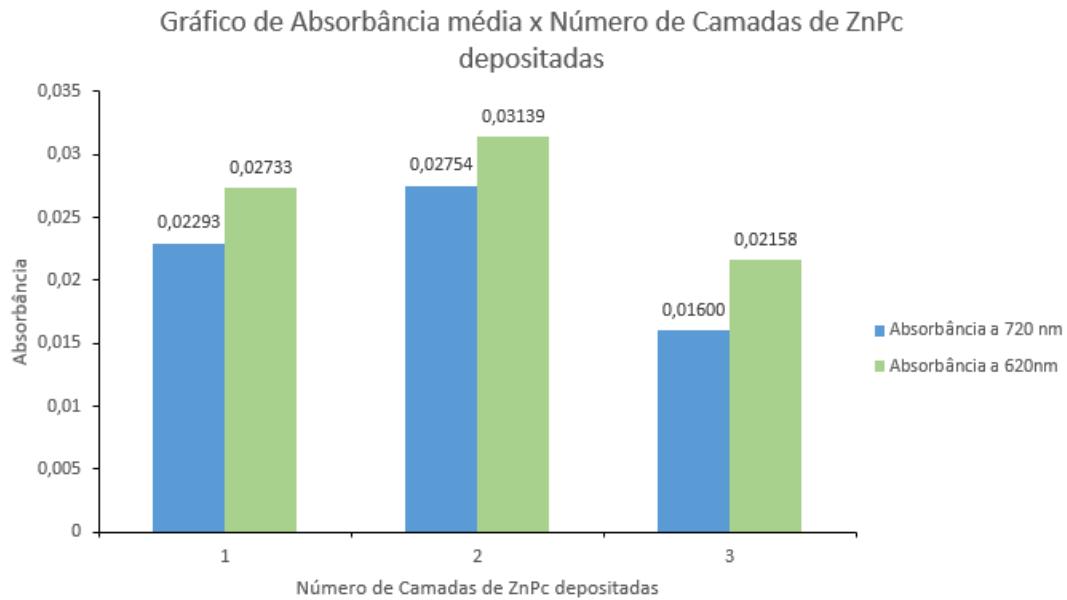


Figura 24 - Gráfico comparativo do valor médio dos picos de Absorbância (720 nm e 620 nm) em função do número de camadas de ZnPc depositadas por “Spin Coating”.

Portanto, conclui-se que a deposição de uma segunda camada de ZnPc tende a aumentar a absorbância do filme fino, como pode ser visto tanto na tabela 2, quanto no gráfico da figura 24. No entanto, nota-se que com a deposição de uma terceira camada de ZnPc houve uma redução na absorbância dos filmes. Isso ocorre, pois muito provavelmente não houve uma boa aderência da terceira camada com o substrato e por consequência essa camada acabou retirando uma parte das camadas já depositadas anteriormente. Ou seja, ao ser expelida pela alta rotação exercida no *Spin Coating*, essa terceira camada “puxou consigo” parte da segunda e da primeira camada, logo ao final desse experimento a amostra possuía uma espessura (de ZnPc depositado) inferior àquela do início e por isso observou-se uma queda na absorbância do filme.

Como já discutido anteriormente, a inclusão de camadas mais absorvedoras de luz acarreta em um aumento da eficácia dos dispositivos OPVs na conversão de energia luminosa para energia solar [2,3]. Como a adição de uma terceira camada de ZnPc foi

prejudicial, no decorrer dessa pesquisa limitou-se a deposição de no máximo duas camadas de ZnPc consecutivas.

5.1.2 Filmes Finos de PTCDI-C8 produzidos pela técnica de “Spin Coating”

De forma análoga aos filmes finos de ZnPc, produziu-se diversas amostras com 1, 2, 3, 4 e 5 camadas depositadas de PTCDI-C8 através da técnica de *Spin Coating*. As curvas de absorbância originais (figuras 25 a 29) para amostras com números diferentes de camadas, 1 até 5, foram tratadas e curvas médias de absorbância em função do número de camadas foram obtidas.

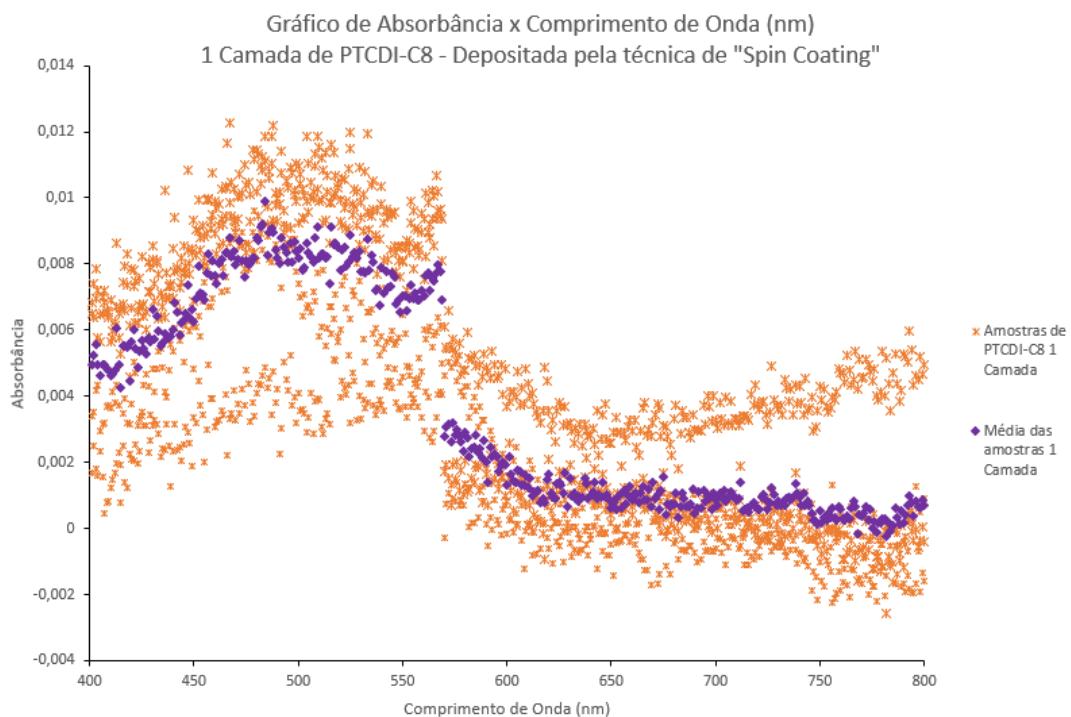


Figura 25 - Espectros de absorção das amostras com 1 camada de PTCDI-C8, depositada pela técnica de “Spin Coating”.

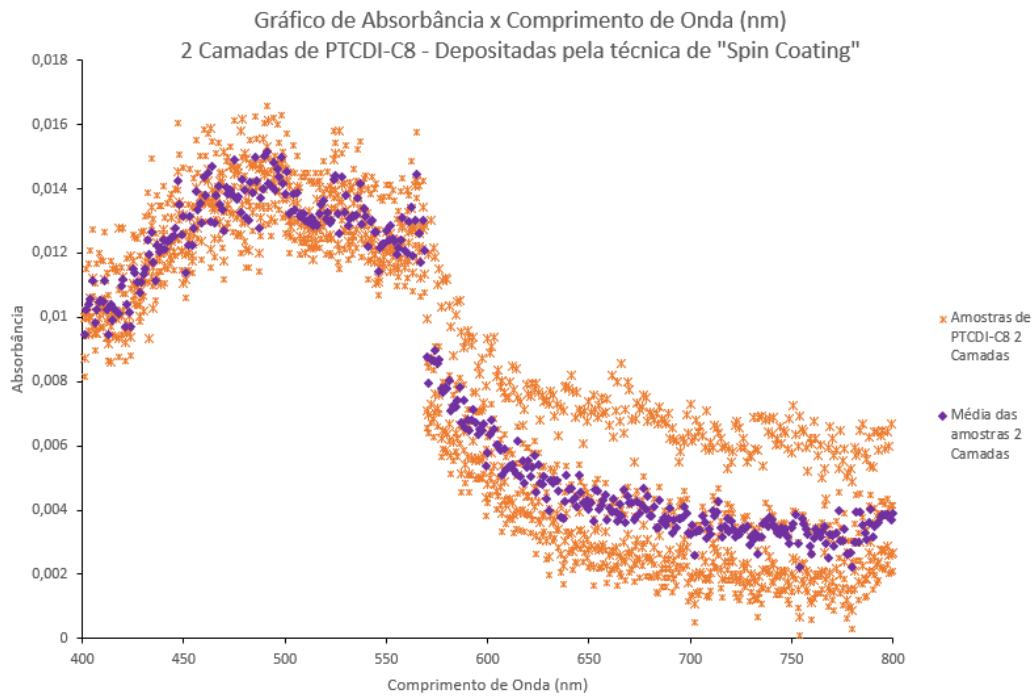


Figura 26 - Espectros de absorção das amostras com 2 camadas de PTCDI-C8, depositadas pela técnica de “Spin Coating”

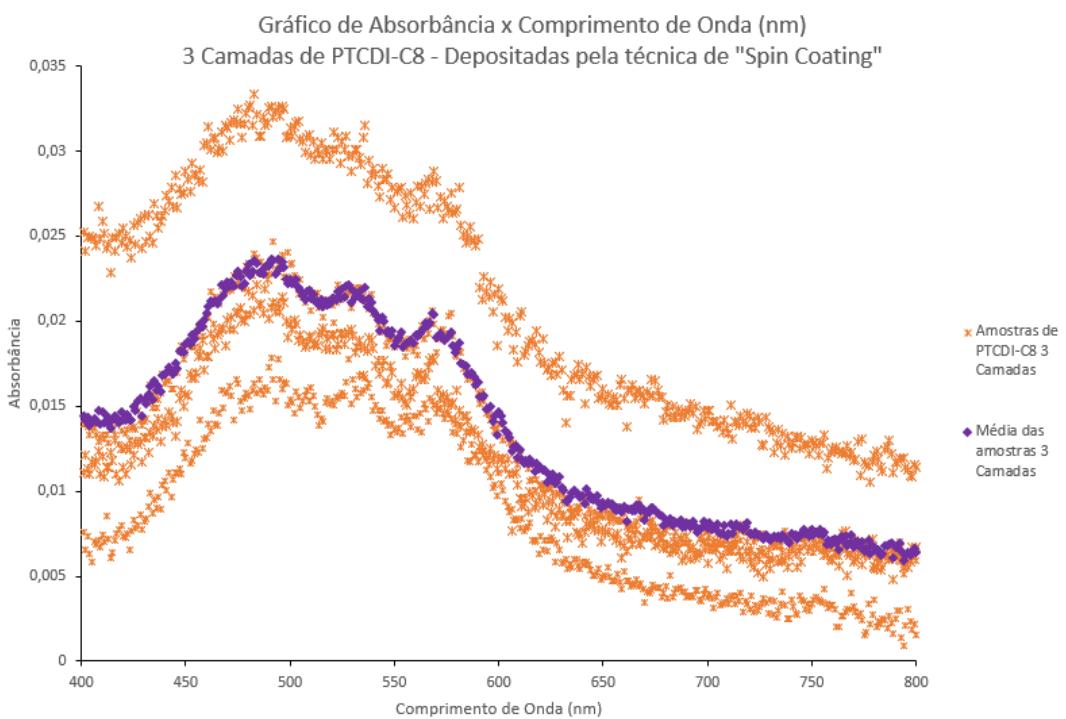


Figura 27 - Espectros de absorção das amostras com 3 camadas de PTCDI-C8, depositadas pela técnica de “Spin Coating”.

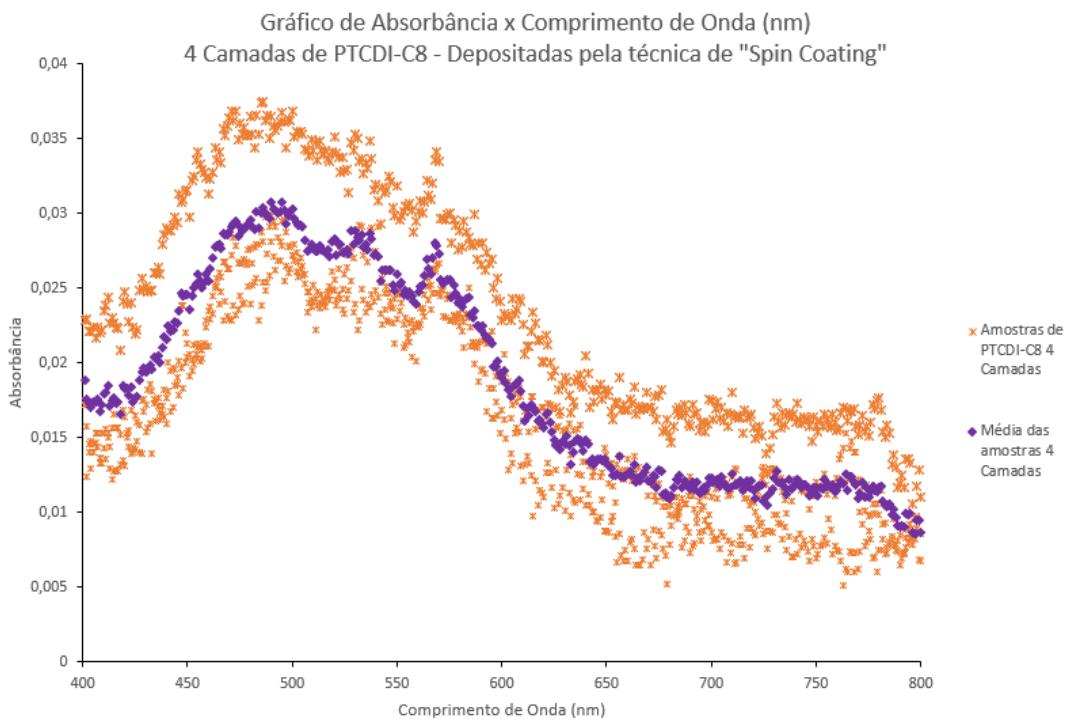


Figura 28 - Espectros de absorção das amostras com 4 camadas de PTCDI-C8, depositadas pela técnica de “Spin Coating”.

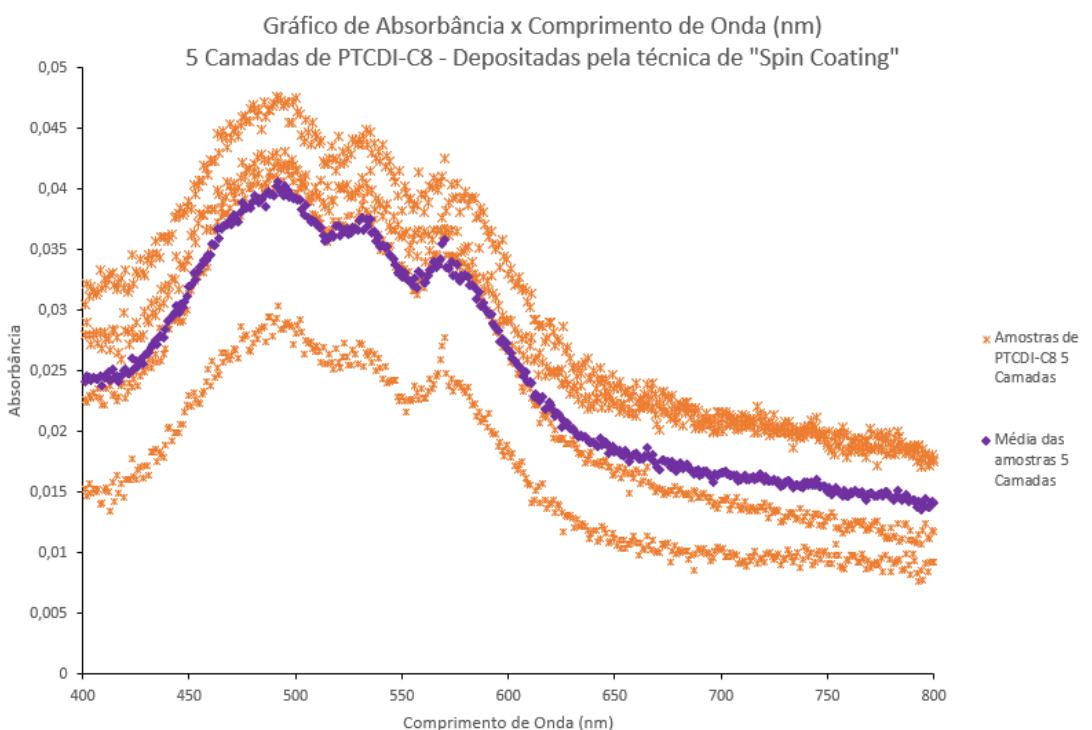


Figura 29 - Espectros de absorção das amostras com 5 camadas de PTCDI-C8, depositadas pela técnica de “Spin Coating”.

As curvas médias de absorbância são mostradas comparativamente no gráfico da Figura 30, demonstrando as diferenças entre as amostras devido ao número de camadas depositadas. A descontinuidade observada em ~560 nm é devido ao sistema de detecção do espectrofotômetro e fica evidente quando são feitas observações com baixos valores de absorbância ou elevada ampliação de escala.

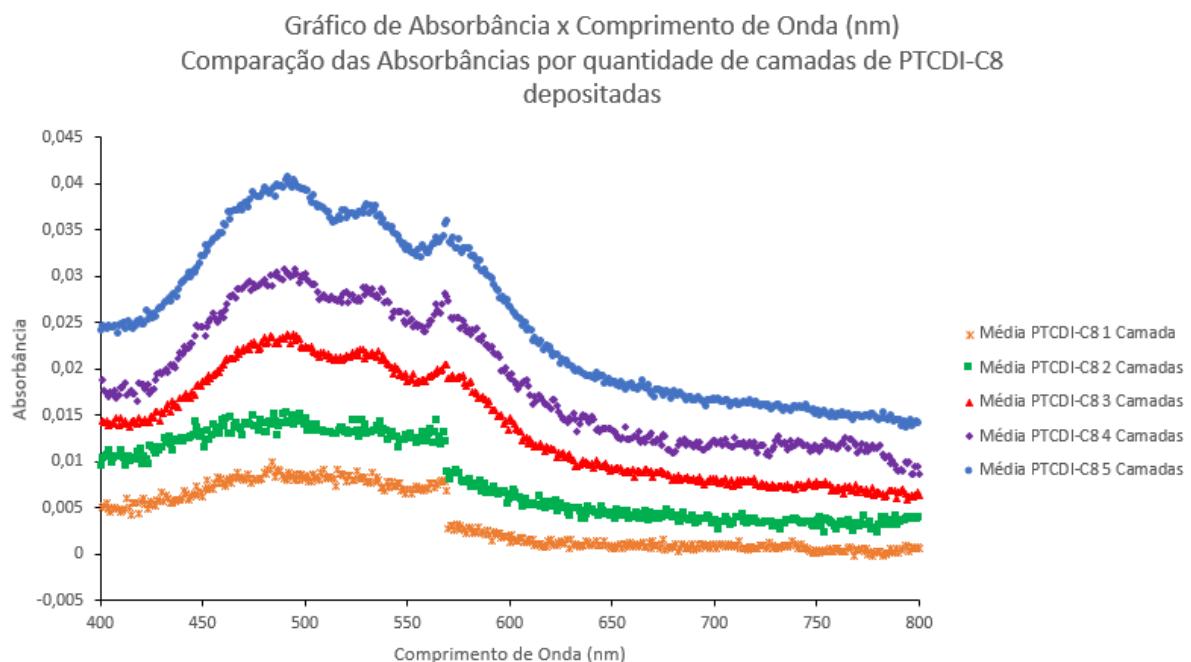


Figura 30 - Comparação entre os espectros de absorção das amostras com 1, 2, 3, 4 e 5 camadas de PTCDI-C8 depositadas pela técnica de “Spin Coating”.

Com o objetivo de quantificar as alterações observadas nos espectros, comparou-se os picos de absorbância máxima das diversas amostras (nos comprimentos de onda de $\lambda \sim 570$ nm; $\lambda \sim 530$ nm e $\lambda \sim 490$ nm), tomando como referência de absorbância mínima o valor a 800 nm. Os resultados após estas análises são mostrados na Tabela 3 e Figura 31.

*Tabela 3 – Resultados obtidos para as amostras de PTCDI-C8 pela análise espectroscópica
(Sendo: ABS a 570 nm = ABS λ máx(570nm) – ABS λ mín (800nm); ABS a 530 nm = ABS λ máx(530nm) – ABS λ mín (800nm); ABS a 490 nm = ABS λ máx(490nm) – ABS λ mín (800nm)).*

		<i>Amostra 1</i>	<i>Amostra 2</i>	<i>Amostra 3</i>	<i>Amostra 4</i>	<i>Média</i>
1 Camada de PTCDI-C8 depositada	ABS 570 nm	0,0085	0,004383	0,005617	0,004103	0,005651
	ABS 530 nm	0,009813	0,004909	0,004869	0,005934	0,006381
	ABS 490 nm	0,010231	0,004946	0,005457	0,006762	0,006849
2 Camadas de PTC C8 depositada	ABS 570 nm	0,006726	0,008679	0,008679	0,008679	0,008191
	ABS 530 nm	0,006018	0,011197	0,011197	0,011197	0,009903
	ABS 490 nm	0,007693	0,012415	0,012415	0,012415	0,011235
3 Camadas de PTC C8 depositada	ABS 570 nm	0,017391	0,010959	0,013495	0,013958	0,013951
	ABS 530 nm	0,018363	0,012333	0,014986	0,015903	0,015396
	ABS 490 nm	0,021214	0,014045	0,01631	0,017415	0,017246
4 Camadas de PTC C8 depositada	ABS 570 nm	0,023002	0,023002	0,017903	0,017988	0,020474
	ABS 530 nm	0,024242	0,024242	0,017153	0,019339	0,021244
	ABS 490 nm	0,024735	0,024735	0,020351	0,020893	0,022678
5 Camadas de PTC C8 depositada	ABS 570 nm	0,023234	0,020113	0,01788	0,024369	0,021399
	ABS 530 nm	0,026333	0,022506	0,01801	0,026305	0,023289
	ABS 490 nm	0,029784	0,025373	0,02009	0,029241	0,026122

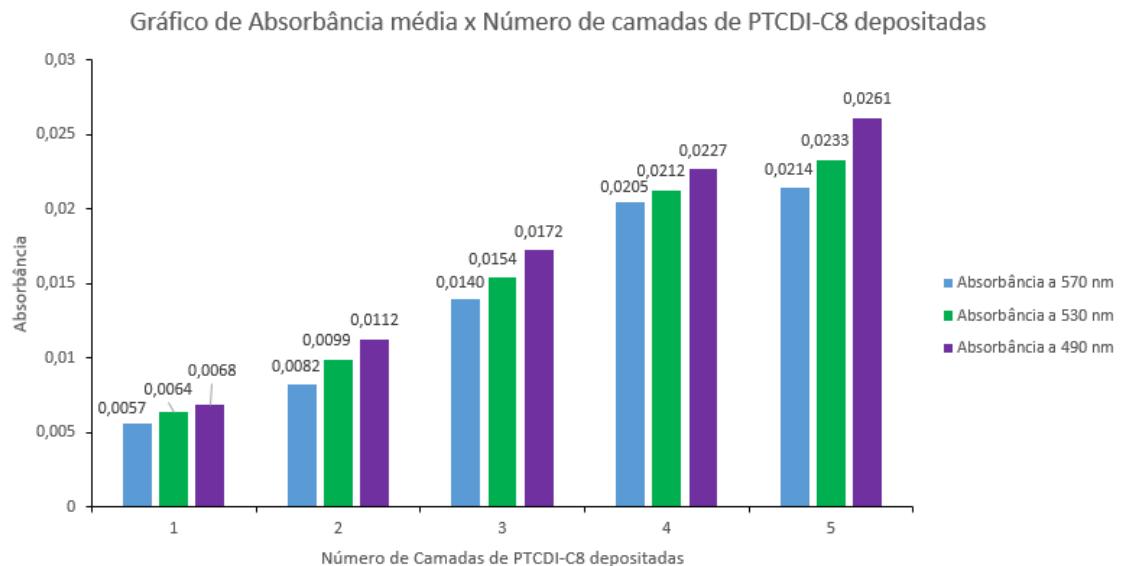


Figura 31 - Gráfico comparativo do valor médio dos picos de Absorbância (570 nm, 530 nm e 490 nm) em função do número de camadas de PTCDI-C8 depositadas por “Spin Coating”.

É possível analisar, tanto pela Tabela 3 quanto pelo gráfico da Figura 31, que na faixa de camadas de uma a cinco, a deposição gradativa de camadas de PTCDI-C8 aumenta a capacidade de absorção dos filmes no espectro medido (400 nm a 800 nm), o que é algo muito importante a ser considerado na construção de sistemas multicamadas.

5.1.3 Sistemas multicamadas de ZnPc e de PTCDI-C8 depositados pela técnica de “Spin Coating”

Como já discutido anteriormente, a construção de dispositivos com multicamadas semicondutoras é interessante visto que o maior número de camadas possibilita uma maior absorção da luz e um melhor ajuste dos pares de elétrons-buracos e como consequência tem-se um aumento significante na eficácia do dispositivo. Portanto, produziu-se sistemas

multicamadas utilizando o ZnPc como camada doadora (tipo “p”) e o PTCDI-C8 como camada receptora (tipo “n”).

Os sistemas foram montados nas seguintes configurações:

- Configuração 2:3 → 2 camadas de ZnPc seguidas de 3 camadas de PTCDI-C8.
- Configuração 2:3:2 → 2 camadas de ZnPc, seguidas de 3 camadas de PTCDI-C8 e novamente mais 2 camadas de ZnPc.
- Configuração 2:3:2:3 → 2 camadas de ZnPc, 3 camadas de PTCDI-C8, 2 camadas de ZnPc e por fim mais 3 camadas de PTCDI-C8

As curvas de absorbância são apresentadas nos gráficos das figuras 32 a 34, para os três diferentes sistemas juntamente com a curva de absorbância média resultante.

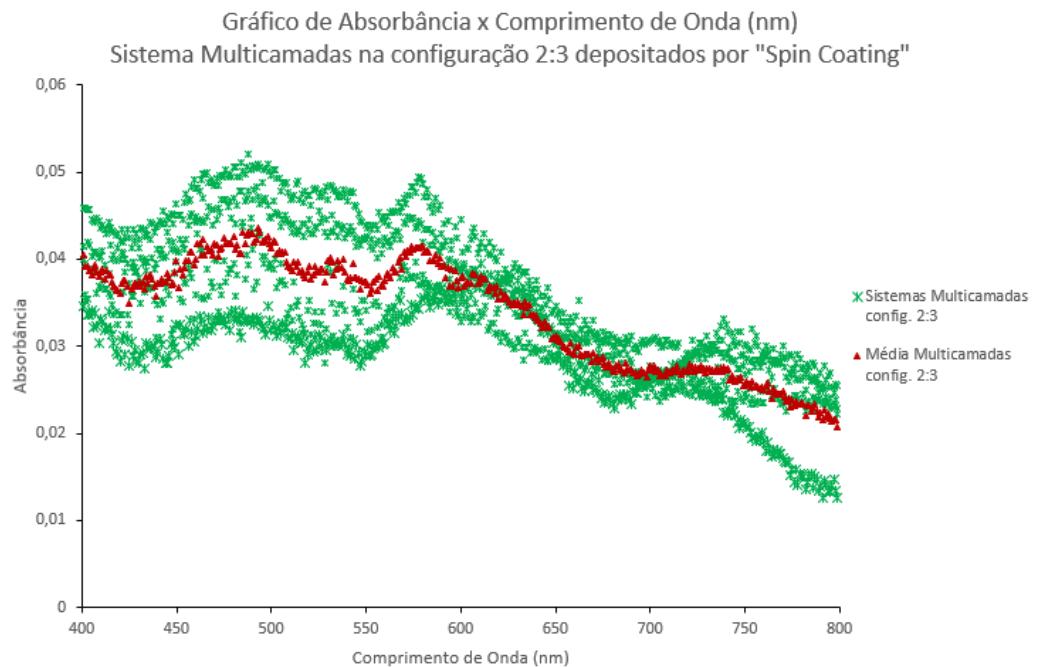


Figura 32 - Espectros de absorção do sistema multicamadas na configuração 2:3, depositado pela técnica de “Spin Coating”.

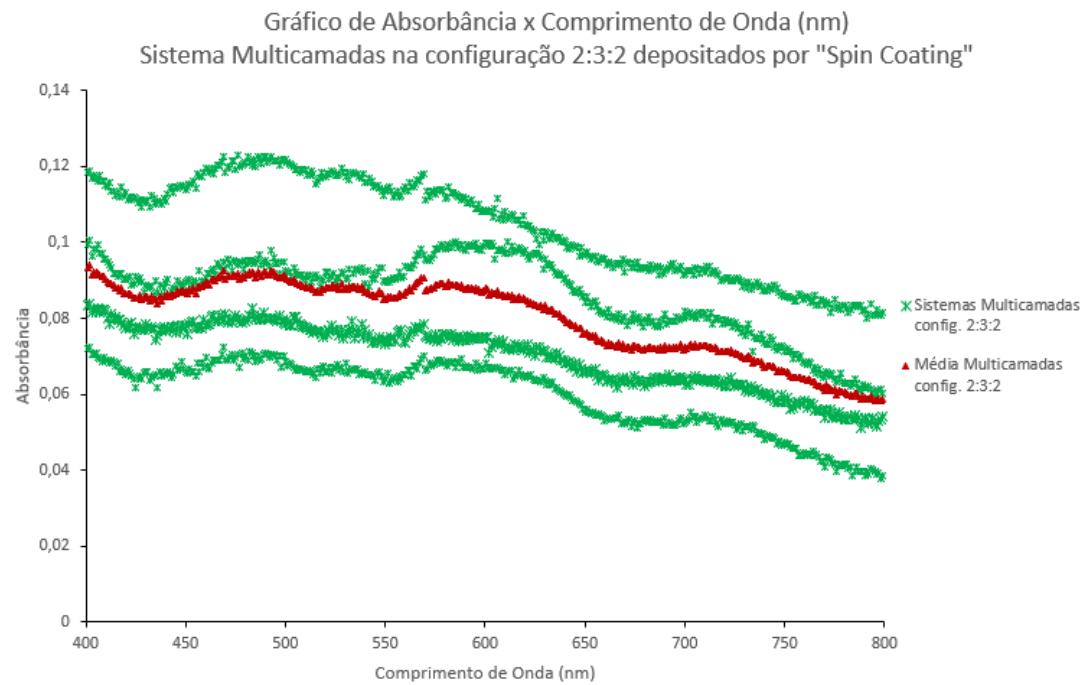


Figura 33 - Espectros de absorção do sistema multicamada na configuração 2:3:2, depositado pela técnica de “Spin Coating”.

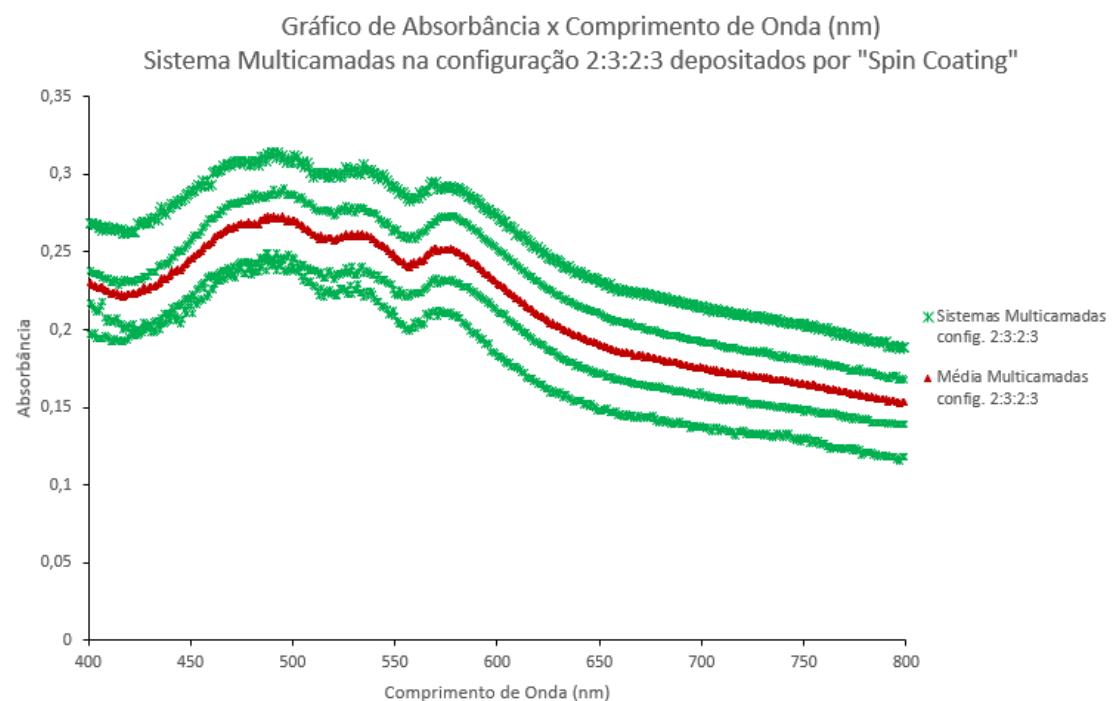


Figura 34 - Espectros de absorção do sistema multicamada na configuração 2:3:2:3, depositado pela técnica de “Spin Coating”.

As curvas de absorbância médias obtidas para os três sistemas são mostradas comparativamente no gráfico abaixo (Figura 35). Enquanto os sistemas 2:3 (ZnPc:PTCDI-C8) e 2:3:2 (ZnPc:PTCDI-C8:ZnPc) apresentam curvas similares em termos de intensidade, o sistema 2:3:2:3 (ZnPc:PTCDI-C8:ZnPc:PTCDI-C8) mostra intensidade significativamente maior.

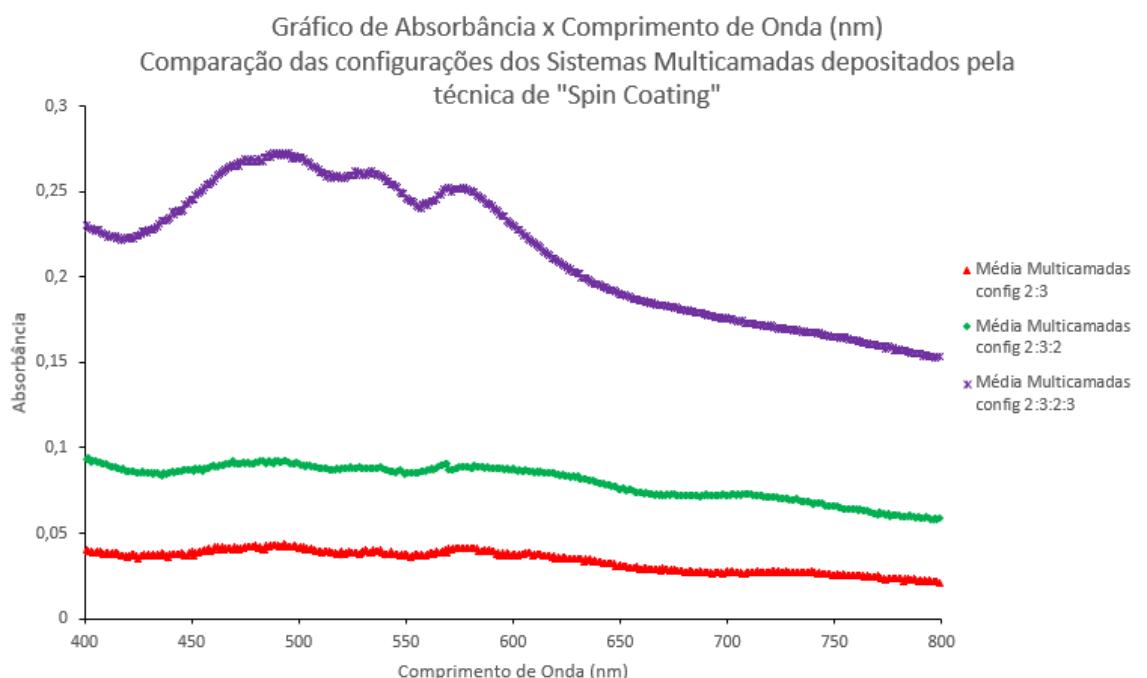


Figura 35 - Comparação entre os espectros de absorção s dos sistemas multicamadas, depositados pela técnica de “Spin Coating”.

Novamente, comparou-se os picos de absorbância máxima das amostras produzidas. Isto é, determinou-se quantitativamente os picos de absorbância máxima referentes ao ZnPc ($\lambda \sim 620$ nm e 720 nm) e referentes aos picos de absorbância do PTCDI-C8 ($\lambda \sim 490$ nm, 530 nm e 570 nm) (Tabela 4 e Figura 36).

Tabela 4 – Resultados obtidos pela análise espectroscópica dos sistemas multicamadas depositadas pela técnica de “Spin Coating” (Obs: para este caso tomou-se a ABS $\lambda_{\text{mín}} = 800\text{nm}$, na determinação quantitativa das ABS a 490, 530, 570, 620 e 720 nm).

	ABS 490 nm	ABS 530 nm	ABS 570 nm	ABS 620 nm	ABS 720 nm
Configuração Multicamadas 2:3	0,02249	0,01975	0,02035	0,01572	0,00751
Configuração Multicamadas 2:3:2	0,03377	0,02929	0,02873	0,02630	0,01271
Configuração Multicamadas 2:3:2:3	0,11905	0,10741	0,10004	0,05642	0,018459

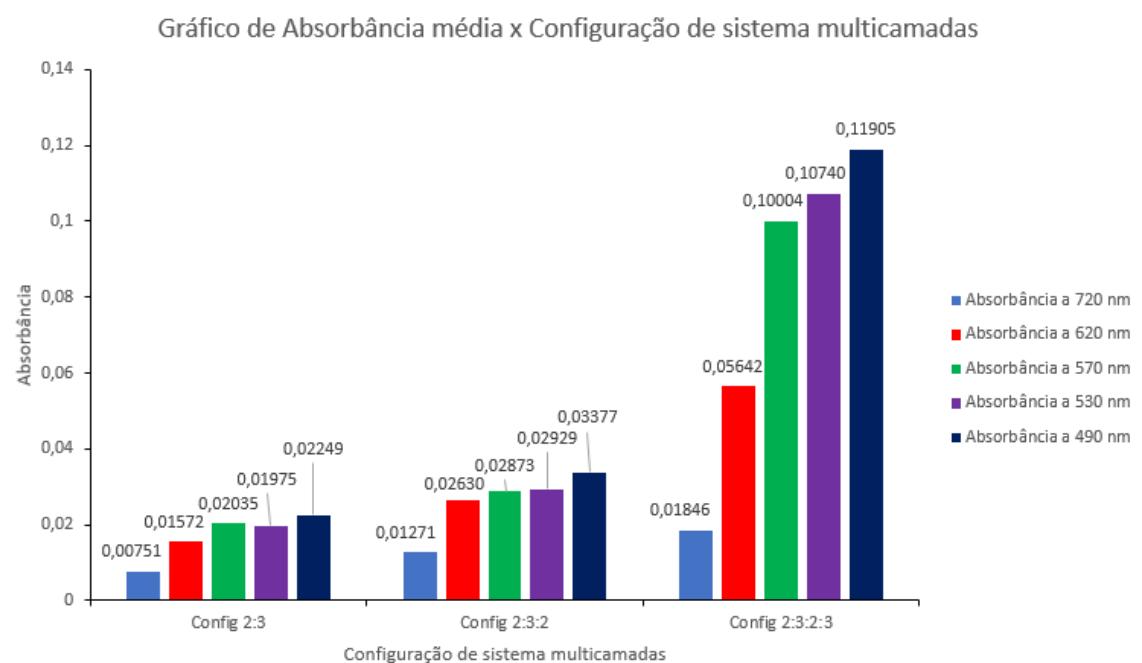


Figura 36 - - Gráfico comparativo do valor médio dos picos de Absorbância, referentes tanto ao ZnPc (620nm e 720nm) quanto ao PTCDI-C8 (490nm, 530nm e 570nm), em função da configuração dos sistemas de multicamadas semicondutoras.

Com os resultados obtidos é possível observar quantitativamente um aumento expressivo na intensidade de luz absorvida pelas multicamadas produzidas, principalmente nas amostras de configuração 2:3:2:3, chegando a valores elevados em todo espectro visível (especialmente na faixa dos 450 – 600 nm). Esse fato pode ser explicado analisando os resultados anteriores dos filmes finos de ZnPc e PTCDI-C8, isto é, nota-se uma maior intensidade de absorção na faixa dos 400 - 600 nm para os filmes de PTCDI-C8, enquanto que para os filmes de ZnPc a intensidade de absorção é maior na faixa dos 500 – 800 nm. Algo evidenciado, também, pela coloração azulada das amostras de ZnPc e avermelhada nas de PTCDI-C8. Logo, a combinação dessas duas camadas em um sistema híbrido optimiza a capacidade de absorção de luz solar, proporcionando, assim, uma maior eficiência dos dispositivos a serem construídos.

5.1.4 Sistemas produzidos pelo segundo método exposto (“Deposição em substrato pré-aquecido”)

Com o intuito de comparar a qualidade dos filmes finos produzidos pelo segundo método de “Deposição em substrato pré-aquecido”, preparou-se as seguintes amostras de 1 camada de ZnPc, 2 camadas de ZnPc e um sistema multicamada de 2 camadas de ZnPc seguidas de 1 camada de PTCDI-C8 (Configuração 2:1). Após serem submetidas ao teste de espectroscopia de absorção, foram obtidas as curvas de absorbância apresentadas nas Figuras 37 e 38, onde também são apresentadas as curvas de absorbância médias.

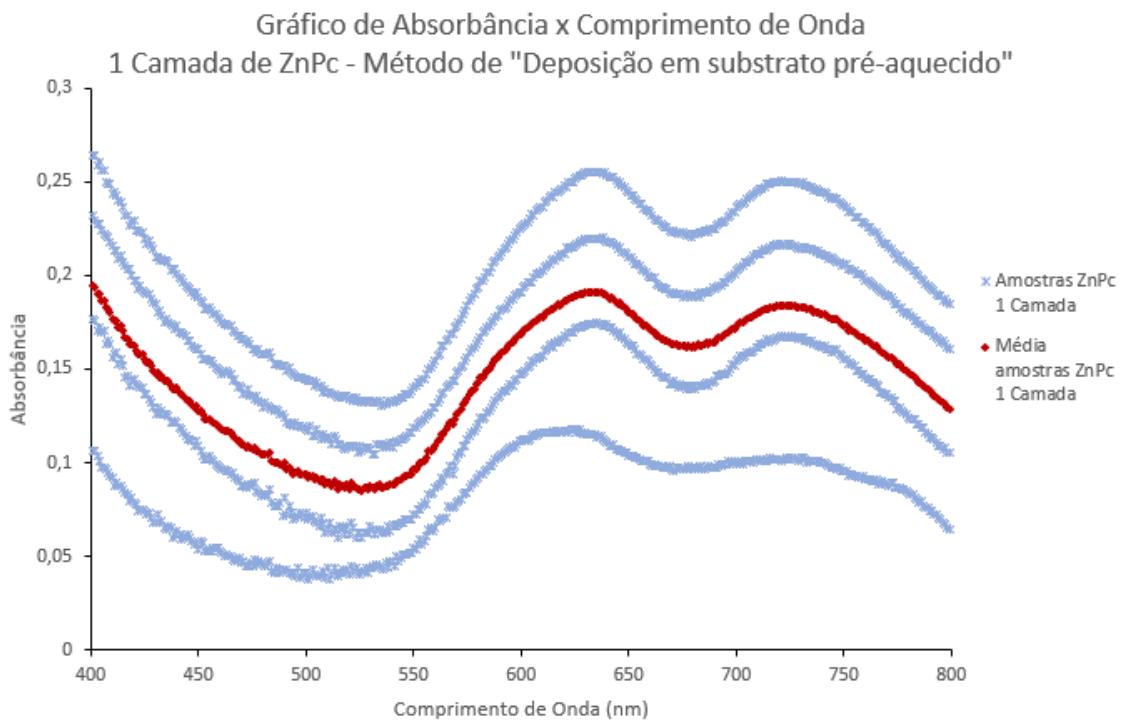


Figura 37 - Espectros de absorção de 1 camada de ZnPc depositada pelo segundo método “Deposição em substrato pré-aquecido”.

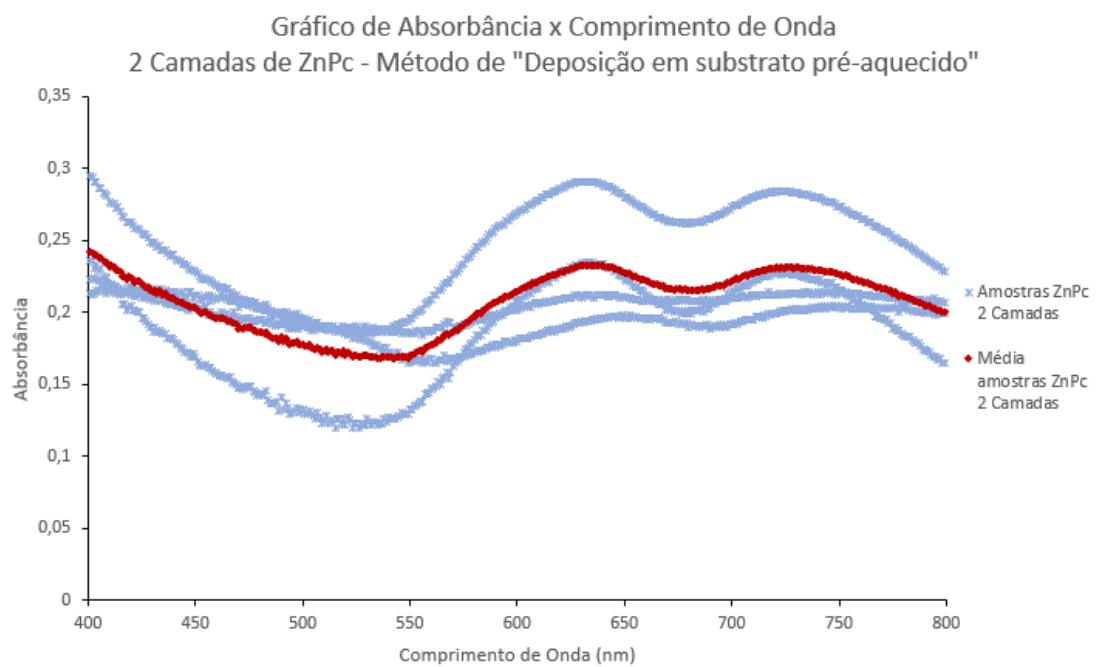


Figura 38 - Espectros de absorção de 2 camadas de ZnPc depositadas pelo segundo método “Deposição em substrato pré-aquecido”.

A partir das curvas de absorbância foram feitas as análises quantitativas dos valores de absorbância e os resultados são apresentados na Tabela 5 e Figura 39. Como pode ser visto tanto nos gráficos das Figuras 37 a 39, quanto pela tabela 5, nota-se uma elevada capacidade de absorção dos filmes de ZnPc gerados.

Tabela 5 - Resultados obtidos pela análise espectroscópica das amostras de ZnPc depositadas pelo método de “Deposição em substrato pré-aquecido”.

	1 Camada de ZnPc depositada		2 Camadas de ZnPc depositadas	
	ABS 720 nm	ABS 620 nm	ABS 720 nm	ABs 620 nm
Amostra 1	0,064597	0,063822	0,060134	0,064991
Amostra 2	0,066754	0,063933	0,064597	0,063822
Amostra 3	0,038235	0,053824	0,056734	0,059074
Amostra 4	0,057351	0,054718	0,055789	0,056884
Média	0,056734	0,059074	0,059313	0,061193

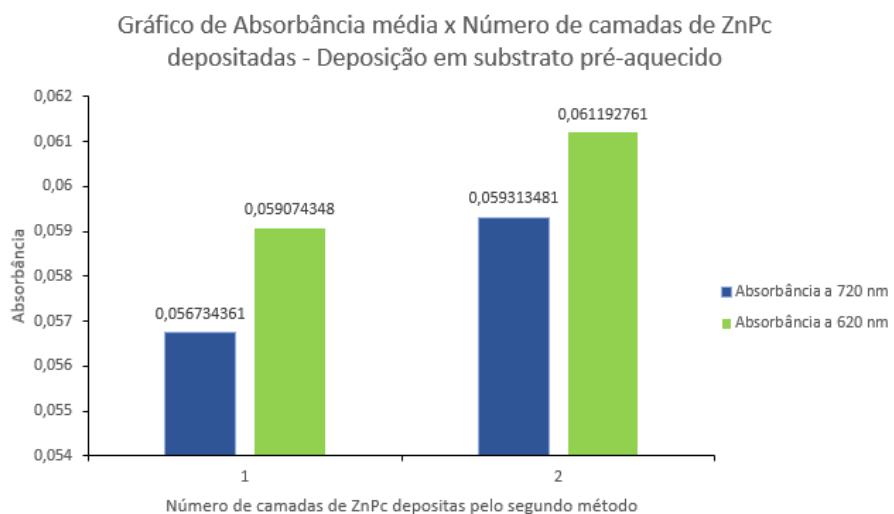


Figura 39 - Gráfico comparativo do valor médio dos picos de Absorbância do ZnPc (720 nm e 620 nm) em função do número de camadas produzidas pelo método de “Deposição em substrato pré-aquecido”

Comparando os valores de absorbância média (720 nm e 620 nm) nota-se que os valores obtidos pela segunda técnica de deposição em substrato pré-aquecido são bem superiores aos valores obtidos pela técnica de Spin-Coating, conforme mostrada na Tabela 6 a seguir.

Tabela 6 - Comparação das absorbâncias médias a 720 nm e a 620 nm entre as amostras depositadas pelos dois métodos: Spin-Coating e Deposição em Substrato pré-aquecido.

	1 Camada de ZnPc		2 Camadas de ZnPc	
	ABS a 720 nm	ABS a 620 nm	ABS a 720 nm	ABS a 620 nm
Spin Coating	0,022928	0,027334	0,0275409	0,031388
Deposição em substrato pré-aquecido	0,056734	0,059074	0,059313	0,061193

Com base nesses resultados, em seguida, construiu-se um sistema de multicamadas semicondutora na configuração 2:1 (ZnPc:PTCDI-C8) pelo método de deposição em substrato pré-aquecido. A análise espectroscópica da amostra resultou nas curvas de absorbância mostradas na Figura 40, juntamente com a curva média de absorbância.

Na Figura 41 são apresentadas comparativamente as curvas de absorbância médias obtidas para os filmes compostos por uma camada e duas camadas de ZnPc e um sistema multicamada 2:1 (ZnPc:PTCDI-C8), todos obtidos sobre a técnica de deposição em um substrato pré-aquecido.

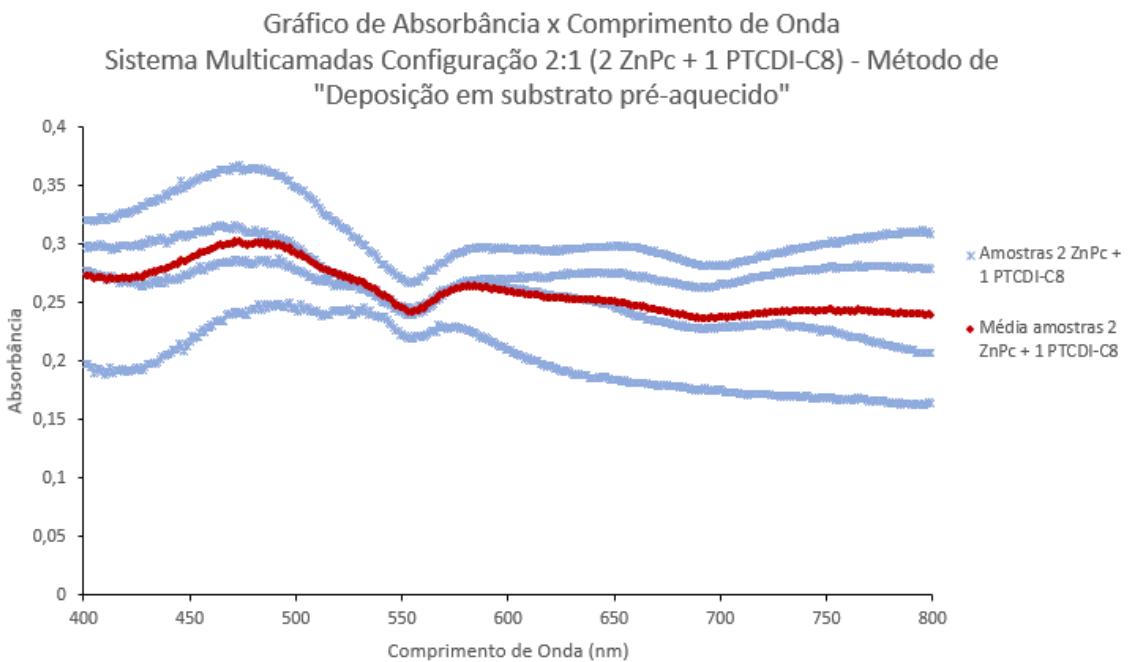


Figura 40 - Espectros de absorção do sistema multicamada configuração 2:1 (2 camadas de ZnPc e 1 de PTCDI-C8) depositadas pelo segundo método “Deposição em substrato pré-aquecido”.

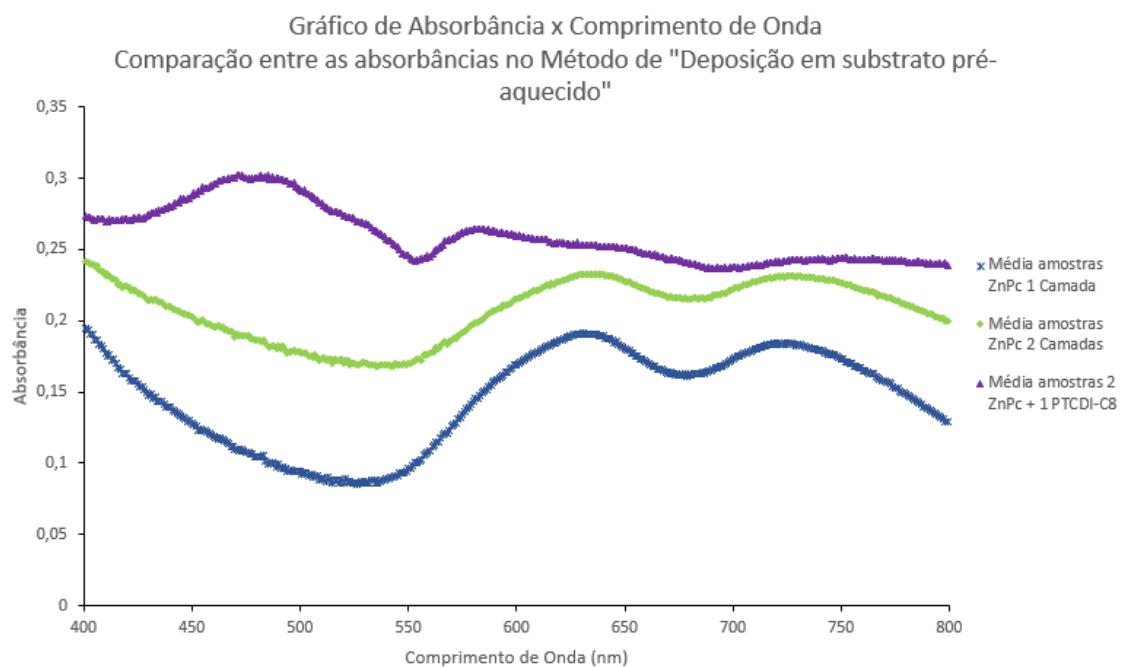


Figura 41 - Comparação entre os espectros de absorção dos filmes finos depositados pelo segundo método “Deposição em substrato pré-aquecido”.

Estes resultados obtidos mostram claramente uma elevação da capacidade de absorção dos filmes produzidos por esta segunda técnica, tanto nos filmes monocamadas como nos sistemas multicamadas.

5.1.5 Comparação entre as técnicas de “Spin Coating” e de “Deposição em substrato pré-aquecido”

Os melhores resultados de absorbância obtidos pela caracterização óptica dos sistemas de multicamadas semicondutoras produzidas por ambas as técnicas foram avaliadas e as curvas de absorbância são apresentadas comparativamente na Figura 42.

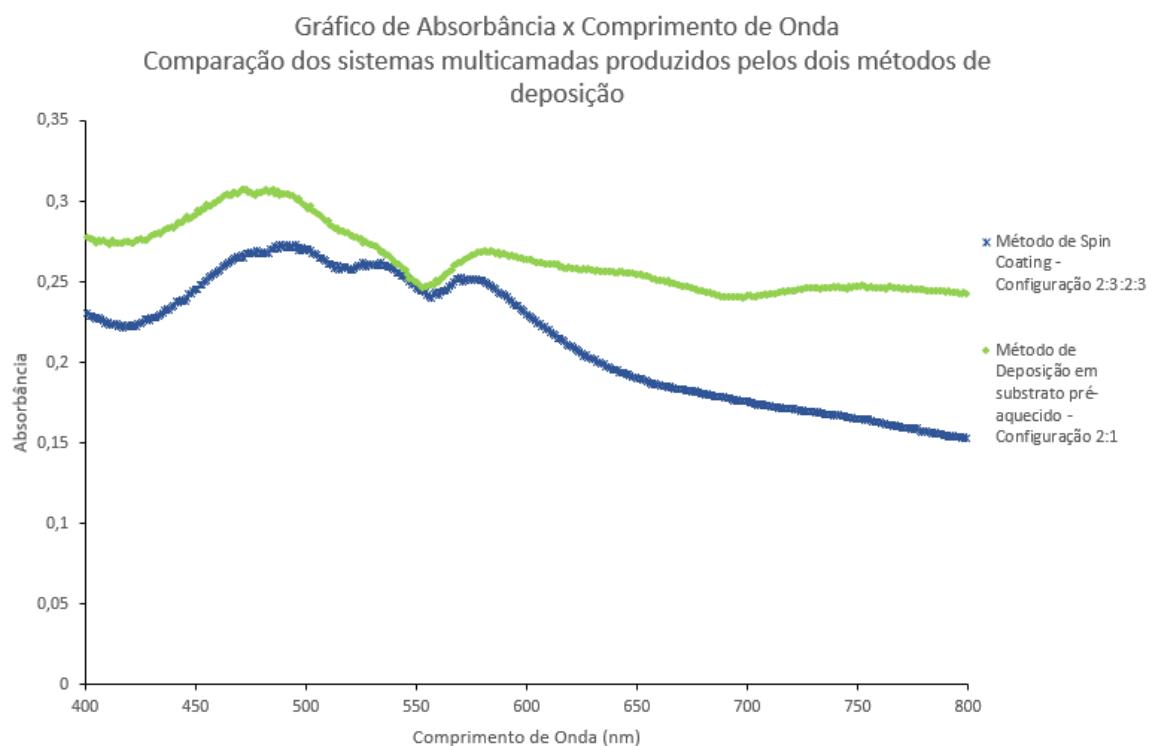


Figura 42 - Comparação entre os espectros de absorção dos sistemas multicamadas produzidas pelos dois métodos de deposição.

A análise quantitativa dos dados é apresentada na Tabela 7 e na Figura 43, que junto sumarizam os melhores resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 7 - Comparaçao das absorbâncias médias (720 nm, 620 nm, 570 nm, 530 nm e 490 nm) entre os sistemas de multicamadas condutoras depositados pelos dois métodos: Spin-Coating e Deposição em Substrato pré-aquecido.

	ABS 490 nm	ABS 530 nm	ABS 570 nm	ABS 620 nm	ABS 720 nm
Técnica de Spin Coating – Configuração 2:3:2:3	0,272848	0,2599	0,250059	0,208226	0,1702208
Deposição em substrato pré-aquecido – Configuração 2:1	0,304865	0,273458	0,262365	0,258693	0,2448971

Gráfico comparativo de absorbância média pela técnica de deposição utilizada

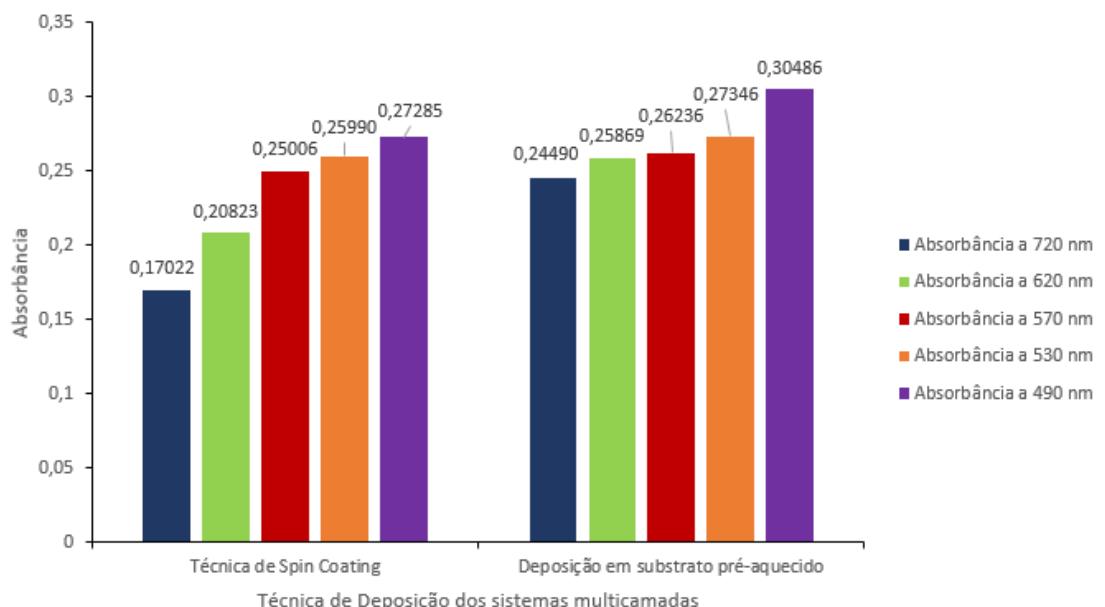


Figura 43 - Gráfico comparativo das intensidades relativas aos picos de absorbância dos sistemas multicamadas produzidas pelos dois métodos de deposição.

5.2 Otimização da capacidade de absorção no UV-Vís

Um fato importante que pode ser extraído de todos esses ensaios é o fato de se observar uma otimização da capacidade de absorção do sistema multicamada ao depositar-se dois semicondutores compatíveis e com espectros de absorção complementares. Isto é, o semicondutor PTCDI-C8 apresenta picos de absorção nos comprimentos de $\lambda = 490$ nm; 530 nm e 570 nm, enquanto o semicondutor ZnPC apresenta picos de absorção nos comprimentos de $\lambda = 620$ nm e 720 nm. Logo, com a deposição desses dois semicondutores obtém-se um sistema híbrido com um espectro de absorção muito mais uniforme no UV-Vís, vide a Figura 44 e a Tabela 8 abaixo.

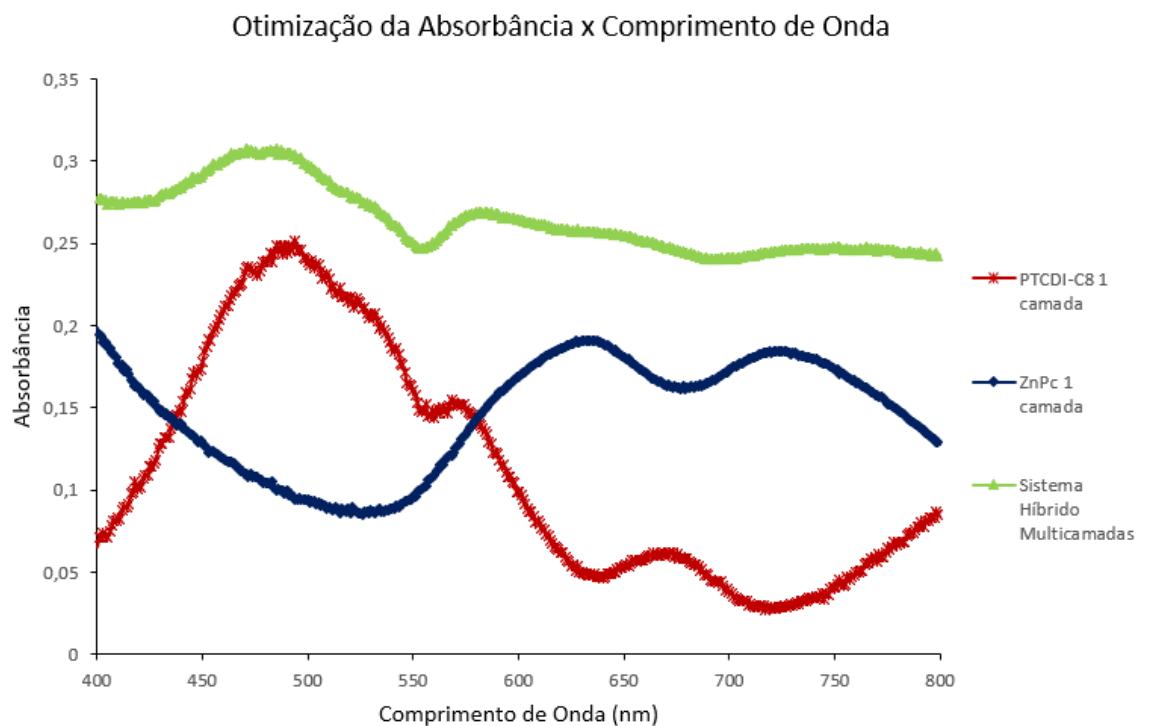


Figura 44 - Gráfico comparativo da Otimização da Absorbância x Comprimento de Onda para o segundo método de “Deposição em substrato pré-aquecido”

Tabela 8 - Comparação das absorbâncias médias (720 nm, 620 nm, 570 nm, 530 nm e 490 nm) entre 1 camada de ZnPC; 1 camada de PTCDI-C8 e o Sistema Híbrido Multicamadas obtido através da deposição intercalada dos semicondutores.

	ABS 490 nm	ABS 530 nm	ABS 570 nm	ABS 620 nm	ABS 720 nm
<i>1 camada depositada ZnPC</i>	0,099895	0,087470	0,125718	0,186556	0,184215
<i>1 camada depositada PTCDI-C8</i>	0,244272	0,207031	0,151931	0,061467	0,027719
<i>Sistema Híbrido Multicamadas</i>	0,304865	0,273458	0,262365	0,258693	0,2448971

5.3 Comparação dos resultados com outras pesquisas científicas

De acordo com a pesquisa feita por Jung Y. Kim e Allen J. Bard [17], resultados promissores foram encontrados na construção de células fotovoltaicas orgânicas baseadas em uma heterojunção de Zinco Ftalocianina com PTCDI-C7, semicondutor similar ao PTCDI-C8 utilizado nesta pesquisa. Os dispositivos em questão foram construídos da seguinte forma:

- I. Inicialmente depositou-se as camadas semicondutoras de ZnPc e PTCDI-C7 no substrato de vidro ITO, através da técnica de “Evaporação Térmica a vácuo”.
- II. Em seguida imprimiu-se um contato eutético de Gálio e Índio (Ga:In) usando uma seringa e inseriu-se um fio de cobre no contato metálico de Ga:In.

III. Por fim esse contato metálico foi coberto com uma resina de Epóxi, resultando em uma área iluminada ativa de 3.1 mm^2 . A configuração deste dispositivo montado pelos pesquisadores pode ser vista na Figura 45.

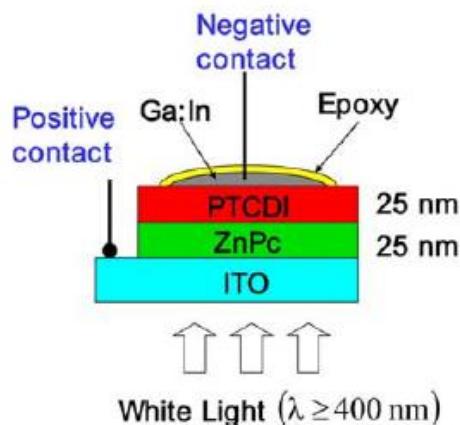


Figura 45 - Configuração da célula fotovoltaica construída por Jun Y. K e Allen J. B. [17]

Após a construção dos dispositivos, estes foram caracterizados opticamente por um espectrofotômetro (*Milton Roy Spectronic 300 Array*), obtendo o seguinte espectro de absorção (Figura 46).

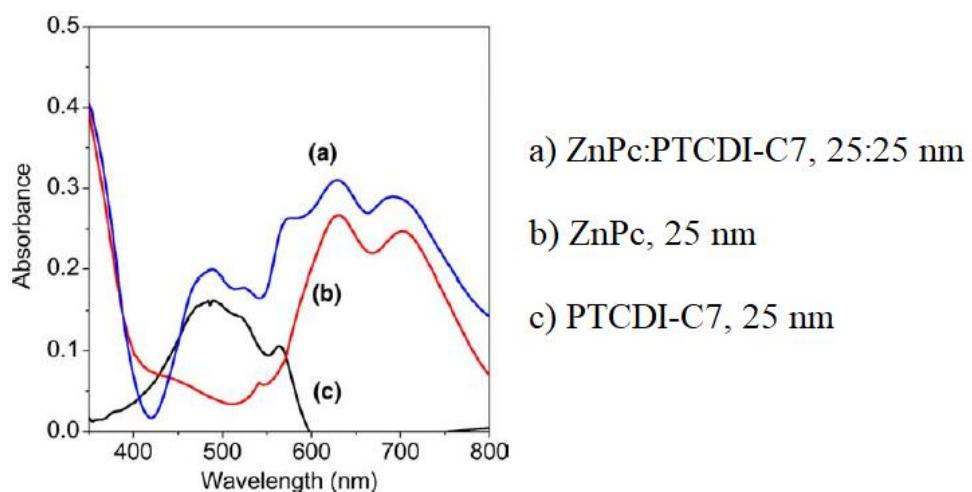


Figura 46 - Espectro de absorção dos filmes finos evaporados em um substrato de vidro ITO (Adaptada) [17].

Esses resultados encontrados pelos pesquisadores estão de acordo com os resultados encontrados nesta pesquisa, isto é, de que a combinação dos filmes de ZnPc e PTCDI são muito benéficos para construção de dispositivos OPVs, visto que essa combinação otimiza a capacidade de absorção de luz no espectro de luz visível (400nm – 800nm).

Além disso os dispositivos foram caracterizados perante as suas propriedades elétricas com uma estação de trabalho eletroquímica (*Model 660, CHI*) ou com um medidor elétrico (*Model 6517, Keithley*) (Figura 47).

System	Thickness (nm)	I_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF ^a	Absorbance ^b
ZnPc:PTCDI-C7	100: 100	0.40	0.60	0.22	1.0–0.9
	50: 50	1.40	0.60	0.30	0.6–0.5
	25: 25	1.58	0.60	0.40	0.3–0.2
ZnPc	25	0.09	0.31	0.31	0.3–0.2
PTCDI-C7	25	0.02	0.11	0.30	0.2–0.1

I_{SC} = Corrente Fotoelétrica de Curto-Círcuito

V_{OC} = Tensão de Circuito-Aberto

FF = *Fill Factor* ou Fator de Preenchimento

Absorbância = Valor máximo no espectro UV-vis (400nm - 800nm)

Figura 47 - Tabela das propriedades elétricas. (Adaptada) [17]

A corrente fotoelétrica de curto-círcuito (I_{SC}) e a tensão de circuito-aberto (V_{OC}) determinam, respectivamente, a corrente máxima na célula solar (que ocorre quando a tensão elétrica no dispositivo é nula) e a tensão máxima disponível (que ocorre quando não há corrente elétrica no dispositivo). Por sua vez o Fator de Preenchimento (FF) é um dos principais parâmetros na avaliação da eficiência das células solares, pois é através da relação deste parâmetro com o I_{SC} e o V_{OC} que se determina o poder máximo do dispositivo solar (“*Power available at the Maximum Power Point*” ou P_{MP}).

Pela análise da tabela, mostrada na Figura 47, nota-se que o aumento da espessura das camadas depositadas gera um aumento da absorbância do dispositivo, porém têm-se

uma diminuição do Fator de Preenchimento (FF), que está diretamente ligado a uma diminuição do I_{SC} . Essa melhor performance para os dispositivos com camadas mais finas ($I_{SC} = 1,58 \text{ mA/cm}^2$; $V_{OC} = 0,60 \text{ V}$; $FF = 0,4$) se deve a uma separação mais eficiente dos pares de elétrons-buracos e da maior mobilidade das cargas livres em cada eletrodo de contato, muito embora a capacidade de absorção de fótons seja inferior. Vale ressaltar que a tensão de circuito-aberto (V_{oc}) não variou com a espessura das camadas e se manteve em um valor constante e relativamente alto de 600 mV [17].

6 Conclusões

Os sistemas multicamadas produzidos pela deposição dos semicondutores orgânicos ZnPc e PTCDI-C8 demonstram características ópticas interessantes, como a otimização da capacidade de absorção nas regiões de 400 – 800 nm, que é algo fundamental para eficácia dos dispositivos orgânicos como os OPVs.

Além disso, pode-se concluir que ambas técnicas possibilitaram a construção de multicamadas semicondutoras perante as características ópticas desejadas, isto é uma boa absorção na região de UV-Vís. Entretanto, o segundo método, “Deposição em substrato pré-aquecido”, demonstrou resultados superiores a técnica de “*Spin Coating*” embora seja um método mais simplório e rápido, visto que, para se obter uma absorbância média superior ao obtido pela configuração 2:3:2:3 precisou-se depositar apenas 2 camadas de ZnPc e 1 de PTCDI-C8. Esse fato pode ser explicado analisando as duas metodologias empregadas. No primeiro método (“*Spin Coating*”) há um grande desperdício de material depositado devido à alta rotação empregada, que expele uma boa quantidade da solução semicondutora, produzindo, por sua vez, filmes com baixa espessura, porém com elevada homogeneidade. Já no segundo método, como não há uma movimentação intensa, a grande

maioria do semicondutor depositado permanece no substrato, resultando em filmes mais espessos e com uma capacidade de absorção superior.

Como especificado anteriormente, devido à pandemia do novo coronavírus infelizmente não se foi possível concluir todas as etapas programadas desse trabalho, portanto novas pesquisas relacionadas a seguir seriam interessantes:

- Caracterização óptica dos filmes finos de ZnPC, PTCDI-C8 e dos sistemas híbridos multicamadas por espectrometria de fluorescência.
- Construção dos dispositivos OLED e OPVs com os semicondutores de ZnPC e PTCDI-C8.
- Caracterização elétrica dos dispositivos perante o levantamento das curvas de densidade de corrente em função da tensão aplicada (curvas J x V). A partir dessas curvas, pode-se determinar a tensão limiar dos dispositivos como a intersecção das tangentes das curvas nos limites inferiores (região de baixa densidade de corrente) e nos limites superiores (região de alta densidade de corrente).
- Determinação dos principais parâmetros de desempenho dos dispositivos, como: Fator de Preenchimento (FF), densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}), Tensão de circuito aberto (V_{OC}), Eficiência externa (η) e potência máxima (P_{MAX}).
- Caracterização óptica, em especial para os dispositivos de OLED perante os seus espectros de eletroluminescência, coordenadas de cromaticidade e a luminância dos dispositivos caso possível.

7 Referências Bibliográficas

- [1] ZHOU, T.; LING, Z.; TANG, Z.; WANG, S.; GUO, K.; CHEN, G.; CHENG, Z.; DAI, X.; GAO, H.; XU, T.; WEI, B. **Physica Status Solidi a**. 2018; 215; 1800138.
- [2] ICHIKAWA, M.; DEGUCHI, S.; ONOGUCHI, T.; JEON, H. G.; BANOUKEPA, G. R. **Organic Electronics**. 10^a. 2013; 464 - 468.
- [3] ICHIKAWA, M.; SUTO, E.; JEON, H. G.; TANIGUCHI, Y. **Organic Electronics**. 11^a. 2010; 700–704
- [4] [s.n]. **Deposição de filmes de ITO para dispositivos OLEDs**. Certificação Digital N°092004/CA. PUC-Rio. 2012.
- [5] XIN GUO; BAUMGARTEN, M.; MULLEN, K. **Designing π -conjugated polymers for organic electronics**. Progress in Polymer Science. Volume 38. 2013.
- [6] PEREIRA, D. H.; LA PORTA, F. A.; SANTIAGO, R. T.; GARCIA, D. R.; RAMALHO, T. C. **Novas perspectivas sobre o papel dos Orbitais Moleculares de Fronteira no estudo de reatividade química: Uma Revisão**. Revista Virtual de Química. 2016.
- [7] PERRY, S. **Energy and Radiation**. Disponível em: <<http://www.sprawls.org/ppmi2/ERAD/>>. Acesso em: 24/01/2020
- [8] AMOKRANE, G.; RAMTANI, S.; DAUDRÉ, C. F.; MIGONNEY, V. A **simple method to functionalize PCL surface by grafting bioactive polymers using UV radiation**. IRBM. 2018.
- [9] RAMALHO, S. S.; CÂNDIDO, K. F.; ALBERNAZ, A. **Estudos teóricos de Oligômeros aplicados na composição de Células Fotovoltaicas e Diodos Orgânicos Emissores de Luz**. Revista Virtual de Química. 2016.

[10] SIGMA-ALDRICH Merck. **Organic & Printed Electronics: Organic Photovoltaics. Merck KGaA.** Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/materials-science/organic-electronics/opv-tutorial.html>>. Acesso em: 24/01/2020

[11] SIGMA-ALDRICH Merck. **Zinc Phthalocyanine.** Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/341169?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 28/01/2020

[12] SIGMA-ALDRICH Merck. **N,N'-Diethyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide.** Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/663913?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 28/01/2020

[13] BRAUN, A.E.; TCHERNIAC, J. **Phthalocyanines: Synthesis.** v. 40, Ann. Ber., p. 2709-2718, 1907.

[14] ZANFOLIM. A. A. **Fabricação e caracterização estrutural de filmes evaporados de Ftalocianinas.** Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. 2009,

[15] LEZNOFF, C.C.; LEVER, A.B.P. **Phthalocyanines: properties and applications,** v. 1. New York: VCH, 1993.

[16] BAYRAM G.; MUSTAFA K. **Photonic, spectroscopic properties and electronic structure of PTCDI-C8 organic nanostructure.** Vibrational Spectroscopy. Volume 96 p 46-51. 2018.

[17] JUNG Y. KIM; ALLEN J. BARD. **Organic donor/acceptor heterojunction photovoltaic devices based on zinc phthalocyanine and liquid crystalline perylene diimide.** Chemical Physics Letter, 383 p 11-15. 2004.

[18] Christiana Honsberg; Stuart Bowden. **Solar Cell Operation: Solar Cell Parameters.** PVCDROM: Photovoltaics. Disponível em:

<<https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/solar-cell-parameters>>.

Acesso em 07/08/2020

[19] LIN Y. et al; **Small Molecule Semiconductors for High-Efficiency Organic Photovoltaics.** Chemical Society Review., 2012, 41, 4245 – 4272.

[20] ERTEN S. et al; **Donor-acceptor heterojunction solar cells based on perylene diimide and perylene bisbenzimidazole.** The European Physical Journal – Applied Physics. Volume 36, 225. 2006.