



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

Davi Emanuel Silva Monteiro

PEDOT:PSS modificado com NaCl: uma abordagem de baixo custo para otimização de células solares orgânicas flexíveis

Orientadora: Prof. ^a Dra. Luana Cristina Wouk

BRASÍLIA-DF
2025

DAVI EMANUEL SILVA MONTEIRO

PEDOT:PSS modificado com NaCl: uma abordagem de baixo custo para otimização de células solares orgânicas flexíveis

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Ciência de Materiais da Faculdade UnB Planaltina, da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Área de concentração: ciências de materiais.

Orientadora: Prof. ^a Dra. Luana Cristina Wouk

O presente trabalho é realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior Brasil (CAPES). Código do Financiamento 00X

BRASÍLIA-DF
2025

Reitora da Universidade de Brasília - UnB

Prof^ª. Dr^ª. Rozana Reigota Naves

Pró-reitor de Pós-graduação e Pesquisa

Prof. Dr. Paulo Cesar Marques da Silva

Gestora do Programa de Pós-graduação em Ciências de Materiais

Prof^ª. Dr^ª. Mariana Malard Sales Andrade

Dissertação de Mestrado defendida em 23/06/2025 para Banca Examinadora constituída pelos professores:

Prof.^a Dr.^a. Luana Cristina Wouk (orientadora – Universidade de Brasília)

Prof. Dr. Leandro Benatto (Universidade Federal do Rio de Janeiro)

Prof.^a. Dr.^a. Juliana de Novais Schianti (Universidade de Brasília)

Antes de fazer um experimento, todos concordam sobre o resultado. Depois, todos explicam por que o resultado era óbvio.

Enrico Fermi

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, elevo minha gratidão a Deus, fonte inesgotável de força, sabedoria e serenidade. Foi Sua presença silenciosa, porém constante, que me sustentou nas longas noites de incerteza e me guiou com coragem diante dos inúmeros desafios que compuseram esta jornada acadêmica.

Ao meu companheiro de vida, Zach, meu alicerce inabalável. Desde os primeiros passos no vestibular até as projeções do futuro doutorado, você esteve ao meu lado com paciência, escuta generosa e palavras de estímulo que reverberaram em momentos de dúvida. A você, que acreditou em mim mesmo quando minha fé em mim vacilou, minha mais profunda e eterna gratidão.

À minha família, e em especial à minha mãe, cuja força diante das adversidades foi inspiração e cuja dedicação silenciosa foi pilar para que eu pudesse avançar. Seu sorriso, mesmo nos dias difíceis, foi luz que iluminou o caminho.

À Professora Doutora Luana Wouk, cuja orientação ultrapassou os limites do acadêmico. A sua escuta atenta, os conselhos firmes e os direcionamentos precisos foram essenciais não apenas para este trabalho, mas para minha formação como pesquisadora. Sua exigência compassiva e sabedoria generosa moldaram com rigor e humanidade meu percurso no mestrado.

Ao grupo de pesquisa LOTUS, verdadeiro laboratório de ideias, trocas e afetos. A cada integrante, minha gratidão pela convivência plural, pelas reuniões que transitaram entre a densidade intelectual e a leveza das risadas, e pelo ambiente de aprendizado mútuo que se revelou tão formativo quanto os próprios experimentos.

Aos demais familiares e amigos que, direta ou indiretamente, me apoiaram ao longo deste processo, saibam que cada gesto de carinho foi combustível silencioso nesta trajetória.

À CAPES, pelo apoio financeiro por meio da bolsa de estudos, que tornou possível a dedicação integral à pesquisa científica e à construção deste trabalho.

MONTEIRO, Davi Emanuel Silva. **PEDOT:PSS modificado com NaCl: uma abordagem de baixo custo para otimização de células solares orgânicas flexíveis**. Universidade de Brasília. Brasília, DF, 2025.

RESUMO

As células solares orgânicas vêm se destacando como uma alternativa promissora na geração de energia devido às suas características de flexibilidade, baixo custo e processos de fabricação simplificados. No entanto, limitações associadas à estabilidade e ao desempenho desses dispositivos ainda representam desafios significativos. Neste contexto, o presente trabalho investiga a influência da dopagem do polímero condutor PEDOT:PSS com diferentes concentrações de cloreto de sódio (NaCl) nas propriedades elétricas, ópticas e morfológicas de células solares orgânicas. Foram analisados parâmetros elétricos como tensão de circuito aberto, densidade de corrente de curto-circuito, fator de preenchimento, eficiência de conversão de potência, resistência série e resistência paralela. Os resultados indicam que a adição controlada de NaCl promove uma reorganização estrutural no PEDOT:PSS, favorecendo o alinhamento das cadeias poliméricas, redução de defeitos e aumento da condutividade, refletindo em melhorias significativas nos parâmetros de desempenho dos dispositivos. Entretanto, concentrações elevadas resultaram em desordens morfológicas, aumento da rugosidade e formação de aglomerados, impactando negativamente a eficiência. Além disso, observou-se o efeito de light soaking, especialmente em dispositivos com maiores concentrações de NaCl. Este estudo contribui para o desenvolvimento de estratégias simples e de baixo custo na otimização de células solares orgânicas, reforçando o potencial dessa tecnologia no cenário de geração de energia sustentável.

Palavras-chave: células solares orgânicas; PEDOT:PSS; dopagem; cloreto de sódio; dispositivos flexíveis.

MONTEIRO, Davi Emanuel Silva. **PEDOT:NaCl-modified PSS: a low-cost approach to optimizing flexible organic solar cells.** University of Brasília. Brasília, DF, 2025.

ABSTRACT

Organic solar cells have emerged as a promising alternative for energy generation due to their flexibility, low cost, and simplified manufacturing processes. However, limitations related to the stability and performance of these devices still present significant challenges. In this context, this work investigates the influence of doping the conductive polymer PEDOT:PSS with different concentrations of sodium chloride (NaCl) on the electrical, optical, and morphological properties of organic solar cells. Electrical parameters such as open-circuit voltage, short-circuit current density, fill factor, power conversion efficiency, series resistance, and shunt resistance were analyzed. The results indicate that the controlled addition of NaCl promotes structural reorganization in PEDOT:PSS, favoring polymer chain alignment, defect reduction, and increased conductivity, which are reflected in significant improvements in device performance parameters. However, higher concentrations resulted in morphological disorders, increased surface roughness, and the formation of aggregates, negatively impacting efficiency. Additionally, a light soaking effect was observed, especially in devices with higher NaCl concentrations. This study contributes to the development of simple and low-cost strategies for the optimization of organic solar cells, reinforcing the potential of this technology in the sustainable energy generation scenario.

Keywords: organic solar cells; PEDOT:PSS; doping; sodium chloride; flexible devices.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

μm	micrômetro
a	Parâmetro da Rede cristalina
AFM	Microscopia de Força Atômica
AMG	<i>Air Mass Global</i>
BC	Banda de condução
bg	Band gap
BV	Banda de Valência
CaCl_2	Cloreto de Cálcio
E	Energia
Ebc	Energia da banda de condução
Egap	Energia de gap
EQE	Eficiência quântica externa
ETL	<i>Electron Transport Layer</i> – Camada transportadora de elétrons
eV	Elétron volt
Evc	Energia na banda de valência
FF	Fator de preenchimento
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> – Orbital molecular mais alto ocupado
HTL	<i>Hole Transport Layer</i> – Camada de transportadora de buraco
ISOS	<i>International Committees on OPV Stability</i> – Comitês Internacionais de Estabilidade da OPV
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> – Óxido de estanho dopado com índio
J	Densidade de corrente
Jsc	Corrente de curto-circuito
k	Valores definidos de gap de energia
KCl	Cloreto de potássio
LiBr	Brometo de lítio
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> – Orbital molecular mais baixo desocupado
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
NaCl	Cloreto de Sódio
NFA	<i>Non-Fullerenes Acceptor</i> – Aceptor de Não-Fulerenos
nm	Nanômetro
OFET	<i>Organic Field-Effect Transistors</i> – Transistores orgânicos de efeito de campo
OLED	<i>Organic Light Emitting Diodes</i> – Diodos emissores de luz orgânicos
OPV	<i>Organic Photovoltaic</i> – Célula solar orgânica
PCBM	<i>[6,6]-Phenyl-C61-butyric acid methyl ester</i> – Éster metílico do ácido [6,6]-fenil-C61-butírico
PCE	Eficiência de conversão de energia
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonato)
PEI	Polietilenimina
Pin	Potência incidida
PPDT2FT	<i>Dithieno-pyran-difluorobenzotiazol</i> – Ditiemo-pirano-difluorobenzotiazol
PTAA	Politriarilamina
PTPD	Poly(N,N'-bis-4-butylphenyl-N,N'-bifenil-benzidina)
q	carga do elétron
Rs	Resistência em série
Rsh	Resistência paralela
s, p	Orbitais Atômicos

V	Tensão
Voc	Tensão de circuito aberto
ZnSO ₄	Sulfato de Zinco
λ	Comprimento de onda
π	Ligação π
σ	Ligação σ
ϕ	Fluxo de fótons incidentes

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Diagrama de formação de orbitais do tipo sp^2 . a) Um elétron do 2s é promovido para o 2p. b) O elétron é promovido a um estado 2p. c) Surgimento de 3 orbitais hibridizados $2sp^2$, e um orbital pz não hibridizado.....	19
Figura 2.2: Representação da hibridização sp^2	20
Figura 2.3: Representação das bandas de valência e condução em materiais condutores, semicondutores e isolantes.....	21
Figura 2.4: Várias propriedades apresentadas pelos polímeros variam de forma caracteristicamente assintótica com o aumento da sua massa molar.....	23
Figura 2.5: Exemplos de polímeros conjugados	24
Figura 2.6: Exemplos de materiais do tipo Fulereo.	25
Figura 2.7: Exemplos de não fulerenos.	26
Figura 2.8: Criação do éxciton.....	26
Figura 2.9: Tipos de éxciton	27
Figura 2.10: Funcionamento de uma OPV.....	28
Figura 2.11: Tipos de arquitetura de camada ativa a) monocamada. b) bicamada. c) Heterojunção Bulk. d) Tandem.	28
Figura 2.12: Curva característica típica J-V, indicando alguns parâmetros elétricos.	31
Figura 3.1: Imagem do PEDOT e do PSS para formarem o PEDOT:PSS	32
Figura 3.2: Representação da técnica de Blade Coating.....	33
Figura 3.3: Estrutura do dispositivo.	34
Figura 3.4: Modelo esquemático da OPV elaborada.....	35
Figura 4.1: Transmitância das amostras de PEDOT:PSS com e sem dopagem.....	37
Figura 4.2: Espectros de Raman do PEDOT:PSS com e sem dopagens.	37
Figura 4.3: Espectro de comparação das amostras.....	38
Figura 4.4: MEV das amostras de PEDOT:PSS puro e dopadas.....	39
Figura 4.5: AFM da amostra de PEDOT:PSS puro.	39
Figura 4.6: AFM da amostra de PEDOT:PSS com 0,01 mg/ml de NaCl.	40
Figura 4.7: AFM da amostra de PEDOT:PSS com 0,08 mg/ml de NaCl.	40
Figura 4.8: AFM da amostra de PEDOT:PSS com 0,1 mg/ml de NaCl.	41
Figura 4.9: AFM das amostras de PEDOT:PSS puro e dopadas.....	42
Figura 4.10: Curvas J-V das amostras de PEDOT:PSS puro e dopadas.....	43
Figura 4.11: MEV das amostras de PEDOT:PSS puro e dopadas com o recozimento.	44
Figura 4.12: Curva J-V durante iluminação no PEDOT:PSS puro.....	45
Figura 4.13: Curva J-V da amostra de 0,01 mg/ml durante operação sob luz.....	46
Figura 4.14: Comportamento geral da curva durante todo o intervalo, demonstrando a convergência.	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Concentrações de NaCl em cada amostra de PEDOT:PSS.	33
Tabela 2	Características Antes e Após o Recozimento.	40
Tabela 3	Parâmetros de operação dos módulos fotovoltaicos orgânicos.	43

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.2 Objetivos da Pesquisa.....	15
1.2.1 Objetivo geral	15
1.2.2 Objetivos específicos	15
1.3 Justificativa do Trabalho	16
1.4 Contribuições da Pesquisa.....	16
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1 Propriedade Estruturais e Eletrônicas	18
2.1.1 Hibridização do Carbono	18
2.1.2 Níveis Eletrônicos.....	20
2.1.3 Semicondutores orgânicos	21
2.2 Doador de Elétrons	24
2.3 Aceitador de elétrons	24
2.4 Éxciton	26
2.5 Células Solares Orgânicas.....	27
2.5.1 Mecanismos de Operação	27
2.5.2 Estruturas de Dispositivos.....	28
2.5.3 Camada de Transporte de Buraco - HTL.....	28
2.5.4 Parâmetros Elétricos	30
3. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS.....	32
3.1 PEDOT:PSS	32
3.2 Preparação das Amostras	33
3.3 Técnicas de Caracterização	35
3.3.1 Espectroscopia UV-VIS.....	35
3.3.2 Espectroscopia Raman	35
3.3.3 Microscopia de Força Atômica.....	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
4.1 Propriedades ópticas	36
4.2 Propriedades Morfológicas	38
4.3 Propriedades Elétricas.....	43
5. CONCLUSÃO	48
6. TRABALHOS FUTUROS	49
7. REFERÊNCIAS	51

1. INTRODUÇÃO

As células solares orgânicas (Organic Photovoltaics – OPVs) emergem como uma alternativa promissora na matriz de tecnologias para geração de energia renovável, destacando-se por características singulares como leveza, flexibilidade, transparência e viabilidade de fabricação por métodos de baixo custo ^{[1][2]}. Essa combinação de propriedades tem impulsionado seu uso em aplicações inovadoras, como eletrônica vestível, dispositivos portáteis e integração arquitetônica.

Avanços recentes permitiram que a eficiência das OPVs ultrapassasse 19% em dispositivos laboratoriais ^[3], sinalizando um progresso expressivo. No entanto, a consolidação dessa tecnologia em escala comercial depende da superação de desafios críticos, especialmente no que se refere à estabilidade operacional, degradação sob condições ambientais reais e otimização das interfaces internas dos dispositivos ^[4]. Entre as camadas funcionais que compõem as OPVs, a camada de transporte de buracos (*Hole Transport Layer* – HTL) desempenha papel estratégico no desempenho global dos dispositivos.

O polímero condutor PEDOT:PSS ((poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonato)) tem sido amplamente empregado como HTL devido à sua elevada transparência na região visível, boa condutividade elétrica, compatibilidade com substratos flexíveis e facilidade de processamento em solução ^[5]. Apesar dessas vantagens, o material apresenta limitações importantes, como instabilidade térmica e degradação química, fatores que comprometem a durabilidade dos dispositivos ^[6]. A acidez do PEDOT:PSS, por exemplo, pode induzir corrosão de eletrodos metálicos e danificar camadas adjacentes, afetando negativamente a vida útil das células solares ^[7].

Para contornar tais limitações, diversas estratégias têm sido propostas com vistas à modificação das propriedades físico-químicas do PEDOT:PSS. Dentre elas, destacam-se os tratamentos térmicos, exposição a solventes orgânicos, ácidos fortes e, especialmente, a dopagem com sais inorgânicos ^{[8][9]}. Este último método tem se mostrado eficaz, de baixo custo e simples aplicação, proporcionando melhorias significativas na condutividade elétrica, estabilidade térmica e morfologia dos filmes poliméricos ^{[10][11]}.

Estudos prévios com sais como KCl (cloreto de potássio), LiBr (brometo de lítio), ZnSO₄ (sulfonato de zinco) e CaCl₂ (cloreto de cálcio) reportaram resultados promissores no aumento da condutividade e na melhoria da estabilidade do PEDOT:PSS ^{[12][13]}. Além disso, foi observado que a dopagem com sais pode influenciar positivamente na estrutura morfológica

do filme, reduzindo a rugosidade, a resistência em série dos dispositivos e promovendo reorganização estrutural^{[14][15]}.

Essas melhorias não se restringem às OPVs, sendo também relevantes para dispositivos optoeletrônicos como perovskitas, OLEDs, sensores e fotodetectores^{[16][17]}. No entanto, a dopagem excessiva pode ocasionar efeitos adversos, como formação de domínios isolados, aumento da rugosidade superficial e desorganização morfológica, prejudicando o transporte de cargas e, por conseguinte, a eficiência do dispositivo^{[18][19]}.

Dessa forma, torna-se fundamental compreender e ajustar a concentração ideal de dopantes, de modo a equilibrar condutividade, morfologia e estabilidade. A busca por esse equilíbrio é crucial não apenas para otimizar o desempenho elétrico, mas também para garantir a viabilidade de aplicação das OPVs em larga escala.

À luz desse panorama, este trabalho propõe a investigação sistemática dos efeitos da dopagem do PEDOT:PSS com diferentes concentrações de NaCl (cloreto de sódio), avaliando suas implicações nas propriedades elétricas, ópticas e morfológicas do material. A proposta visa oferecer uma abordagem de modificação de baixo custo, simples e escalável, que contribua para o aprimoramento da tecnologia fotovoltaica orgânica e sua consolidação como solução viável na matriz energética sustentável.

1.2 Objetivos da Pesquisa

1.2.1 Objetivo geral

Investigar a influência da dopagem do PEDOT:PSS com diferentes concentrações de NaCl sobre suas propriedades físico-químicas e avaliar o impacto dessas modificações no desempenho de células solares orgânicas flexíveis, utilizando um dopante de baixo custo, fácil acesso e baixa toxicidade.

1.2.2 Objetivos específicos

- a. Avaliar a variação da transmitância óptica dos filmes de PEDOT:PSS em função da concentração de NaCl;
- b. Analisar as alterações estruturais por meio da espectroscopia Raman e suas implicações físico-químicas;
- c. Caracterizar a morfologia dos filmes por técnicas de imagem, investigando os efeitos da concentração de NaCl;

- d. Fabricar dispositivos solares orgânicos com os filmes modificados e testar seu desempenho fotovoltaico;
- e. Realizar uma análise integrada dos dados coletados a partir das técnicas de caracterização, verificando se houve melhorias e quais parâmetros foram otimizados.

1.3 Justificativa do Trabalho

O desenvolvimento de materiais condutores transparentes estáveis, eficientes e de baixo custo é um dos principais desafios para a consolidação de tecnologias fotovoltaicas orgânicas. Nesse contexto, o PEDOT:PSS figura como uma das alternativas mais estudadas. No entanto, suas limitações quanto à estabilidade térmica e degradação química ainda restringem seu uso em aplicações comerciais duradouras.

A dopagem com sais inorgânicos surge como uma solução promissora e economicamente viável para sanar tais limitações, proporcionando ganhos em condutividade, estabilidade e organização morfológica. A escolha do NaCl como dopante se justifica por seu baixo custo, ampla disponibilidade, baixa toxicidade e compatibilidade com métodos de processamento em solução.

Este estudo propõe investigar sistematicamente o efeito da dopagem com diferentes concentrações de NaCl no PEDOT:PSS, a fim de otimizar suas propriedades para aplicação em OPVs. A pesquisa se justifica pela relevância científica e tecnológica do tema, além do potencial de contribuir para o avanço de soluções energéticas sustentáveis e acessíveis, em consonância com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU.

1.4 Contribuições da Pesquisa

A presente pesquisa configura-se como uma contribuição estratégica no campo da ciência dos materiais, com ênfase no desenvolvimento e aprimoramento de materiais condutores para aplicações em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Ao investigar a influência da dopagem com cloreto de sódio (NaCl) no comportamento elétrico, óptico e morfológico do PEDOT:PSS, propõe-se não apenas a otimização das propriedades físico-químicas do material, mas também a proposição de soluções tecnológicas que conciliem eficiência energética, sustentabilidade ambiental e viabilidade econômica. O trabalho se insere, portanto, em uma agenda contemporânea de pesquisa aplicada, voltada à superação de gargalos técnicos na produção de energia limpa e acessível, promovendo o avanço do conhecimento científico e tecnológico com potencial impacto intersetorial.

- a. **Do ponto de vista científico-tecnológico**, o estudo avança na compreensão dos mecanismos de modificação estrutural e funcional do PEDOT:PSS por meio da dopagem com sais inorgânicos, com especial enfoque no NaCl. Ao investigar de maneira sistemática os efeitos de diferentes concentrações do dopante sobre propriedades ópticas, elétricas e morfológicas do material, esta pesquisa contribui para a consolidação de novos paradigmas na engenharia de materiais orgânicos condutores. Os resultados esperados poderão não apenas aprofundar os modelos explicativos sobre o comportamento do PEDOT:PSS, mas também oferecer subsídios teóricos e metodológicos para sua aplicação em diversos dispositivos optoeletrônicos, como OLEDs, sensores e células solares híbridas.
- b. **No âmbito ambiental**, a pesquisa se alinha diretamente às demandas globais por fontes de energia limpa e sustentável. O desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos mais eficientes, estáveis e economicamente viáveis pode acelerar a adoção de tecnologias renováveis e reduzir a dependência de combustíveis fósseis. Além disso, o uso de um dopante amplamente disponível, de baixa toxicidade e ambientalmente benigno, como o NaCl, reforça o compromisso com práticas de pesquisa ecocompatíveis e com a minimização dos impactos ambientais ao longo do ciclo de vida dos dispositivos.
- c. **Sob a perspectiva econômica**, a utilização de materiais de baixo custo e a adoção de métodos de fabricação simples e escaláveis contribuem para a redução dos custos de produção dos dispositivos fotovoltaicos. Tal abordagem favorece a inserção de tecnologias limpas em mercados emergentes e ambientes urbanos de baixa renda, ampliando as possibilidades de descentralização da geração energética e promovendo a democratização do acesso à energia.
- d. **No aspecto social**, a pesquisa promove a reflexão sobre o papel da ciência na transformação da realidade energética em contextos locais e globais. Ao propor soluções acessíveis e sustentáveis, contribui para a construção de uma sociedade mais equitativa e ambientalmente responsável. Além disso, ao formar recursos humanos qualificados na interface entre ciência dos materiais, energia e sustentabilidade, a pesquisa amplia o impacto social do conhecimento gerado, capacitando profissionais para enfrentar os desafios da transição energética.

Diante do exposto, esta investigação visa não apenas à obtenção de resultados experimentais que possam subsidiar melhorias diretas no desempenho de células solares

orgânicas, mas também à promoção de reflexões mais amplas sobre o papel da ciência e da tecnologia na construção de um modelo energético sustentável, inclusivo e socialmente responsável. Ao gerar conhecimento inédito, fundamentado em evidências empíricas e rigor metodológico, a pesquisa pretende ampliar os horizontes epistemológicos da engenharia de materiais e contribuir para a consolidação de práticas científicas orientadas ao bem comum. Espera-se, assim, que os achados obtidos possam ser apropriados tanto por comunidades acadêmicas quanto por setores produtivos e formuladores de políticas públicas, reafirmando o compromisso da ciência com a transformação social, a equidade no acesso à energia e a preservação dos recursos naturais.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo abordará os principais mecanismos de funcionamento teóricos para a criação de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, enunciando as propriedades físico-químicas, optoeletrônicas, caracterização e funcionamento dos módulos solares. Os mecanismos serão essenciais para a interpretação, otimização e propostas das discussões experimentais realizadas.

2.1 Propriedade Estruturais e Eletrônicas

2.1.1 Hibridização do Carbono

O átomo de carbono apresenta 6 elétrons em sua estrutura, estando 2 ligados fortemente ao núcleo na primeira camada, e 4 na segunda, compondo assim a camada de valência. Desta forma, a distribuição do carbono fica $1s^2 2s^2 2p^2$. Logo, o carbono apresenta os orbitais p_x e p_y preenchidos, podendo realizar, teoricamente, duas ligações. Entretanto, ocorre o que se denomina de hibridização do carbono. O fenômeno consiste na promoção de um elétron da camada 2s para o orbital p_z . Esse processo possibilita que o carbono hibridize seus orbitais, podendo realizar mais ligações e manter uma estabilidade maior nas moléculas ^[20].

A hibridização consiste na sobreposição dos orbitais 2s e 2p, resultando assim em uma mesclagem dos orbitais. Por exemplo, uma configuração possível é $1s^2 2s^1 2p^3$, da qual forma-se 4 orbitais sp^3 que são equivalentes em termos de energia, apresentam spins paralelos e podem se ligar covalentemente com outros átomos. Sendo assim, existem 3 tipos possíveis de hibridização: sp , sp^2 e sp^3 . Cada hibridização resulta em diferentes propriedades físico-químicas, modificando a geometria da molécula ^[21].

A configuração sp^2 é a responsável pelo surgimento dos polímeros conjugados. Nela um orbital s está hibridizado com 2 orbitais p , permitindo assim que um orbital p fique sem hibridizar. A figura 2.1 demonstra o processo de hibridização para o sp^2 .

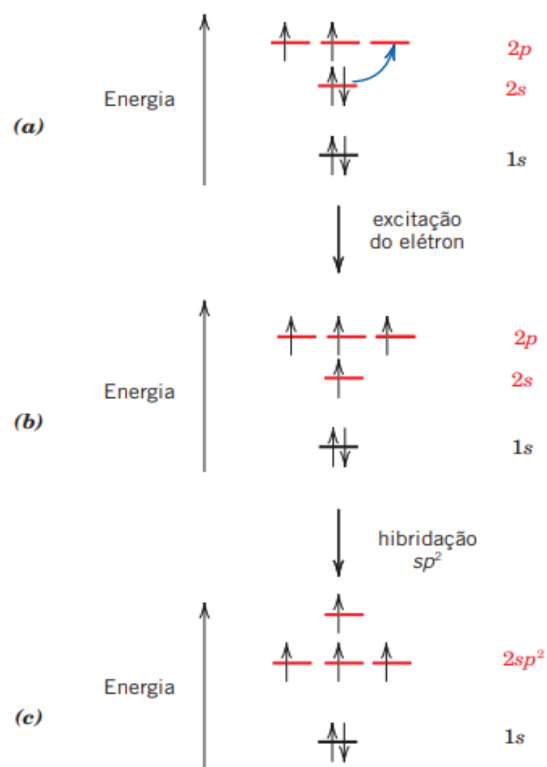


Figura 2.1: Diagrama de formação de orbitais do tipo sp^2 . a) Um elétron do $2s$ é promovido para o $2p$. b) O elétron é promovido a um estado $2p$. c) Surgimento de 3 orbitais hibridizados $2sp^2$, e um orbital p não hibridizado [21].

Neste tipo de hibridização, cada átomo de carbono fica com 3 orbitais sp^2 sobre um mesmo plano, formando um ângulo de 120° entre os orbitais, e o orbital que não está hibridizado(p) é orientado perpendicularmente ao plano que contém o sp^2 [22]. A figura 2.2 ilustra a representação da hibridização sp^2 .

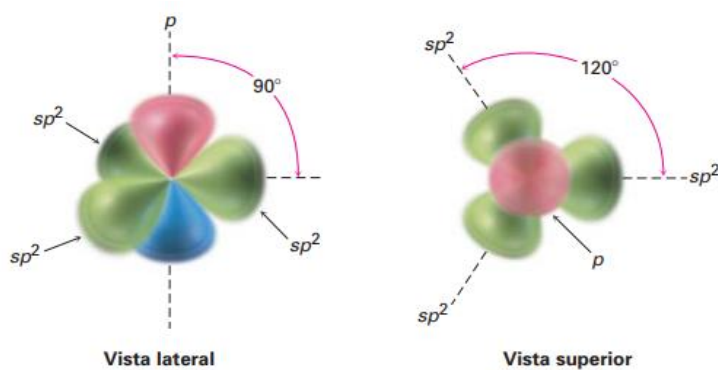


Figura 2.2: Representação da hibridização sp^2 [21].

Quando dois átomos de carbono que estão hibridizados na forma sp^2 se aproximam, forma-se uma ligação σ entre eles pela superposição frontal sp^2-sp^2 . Ao mesmo tempo, os orbitais p não hibridizados se alinham, adaptando a geometria possível, para se sobreporem lateralmente, formando as ligações π . Em polímeros conjugados, temos 3 ligações σ , originadas pela superposição frontal dos orbitais sp^2-sp^2 , e uma ligação π , resultante da alternância entre as ligações simples e duplas, criando assim o caráter conjugado ^[23]. O caráter conjugado é um dos responsáveis pelas propriedades de semicondutores, uma vez que as alternâncias entre as ligações possibilitam alinhar os orbitais p a fim de que formem uma região de deslocalização do elétron, possibilitando assim o surgimento das propriedades elétricas.

2.1.2 Níveis Eletrônicos

A Teoria de Bandas de Energia é um modelo da física do estado sólido, da qual descreve o comportamento do elétron em materiais sólidos, dando destaque para materiais cristalinos. O modelo afirma que os níveis de energia dos elétrons em materiais sólidos são sobrepostos à formarem bandas de energia contínuas. Entretanto, o modelo de Bloch afirma que, sob um potencial periódico (como em uma rede cristalina), através da equação de Schrödinger demonstra-se que há uma descontinuidade na função no limite da zona de Brillouin, gerando uma região teoricamente proibida que divide as faixas, sendo chamada de *Gap de Energia*. Em materiais cristalinos, por exemplo, o gap é definido em valores de $k = \pm \frac{n\pi}{a}$, sendo a um parâmetro da rede cristalina ^[24]. Os níveis mais altos de energia ocupados são denominados Banda de Valência (BV). É a região onde ocorrem as ligações químicas. Já o nível de energia mais baixo desocupado é denominado Banda de Condução (BC). O gap de energia, neste caso, é diretamente a diferença entre a energia da BC para a BV, sendo $E_{Gap} = E_{BC} - E_{BV}$. Desta forma, para excitar um elétron para realizar a transição eletrônica, é necessário fornecer uma $E \geq E_{gap}$.

A caracterização de um material para condutores, semicondutores e isolantes varia conforme o tamanho do gap. Materiais condutores apresentam a sobreposição das BVs com as BCs. Neste caso, a energia de gap é tão mínima que os elétrons transitam livremente, sendo a própria temperatura ambiente já realizando a excitação. Materiais como cobre, ferro, ouro e prata são exemplos de condutores. Já os materiais semicondutores apresentam uma energia de gap bem definida, normalmente entre 1 a 3 eV.

Neste caso, é necessária uma energia externa maior ou igual ao gap para preencher a lacuna e permitir que os elétrons consigam fluir, tornando o material condutor. Por fim, os materiais isolantes apresentam energia de gap tão grandes (>4 eV) que é necessária uma grande quantidade de energia para promover os elétrons, sendo excelentes materiais resistivos, utilizados em equipamentos de proteção e isolamento. A figura 2.3 mostra as diferenças entre os materiais condutores, semicondutores e isolantes .

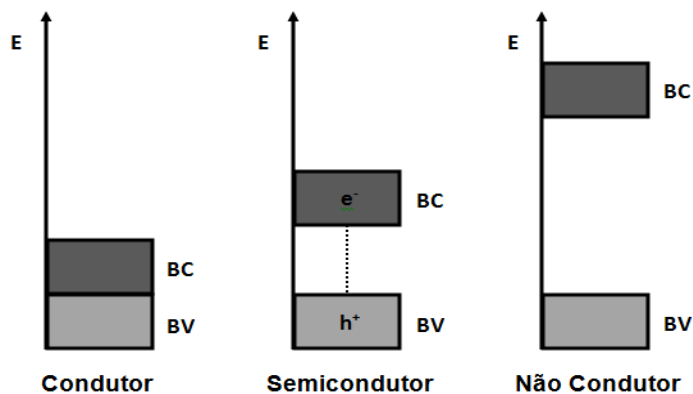


Figura 2.3: Representação das bandas de valência e condução em materiais condutores, semicondutores e isolantes^[25].

2.1.3 Semicondutores orgânicos

Os semicondutores são materiais que se enquadram no meio entre os condutores e os isolantes. Por possuírem um Band gap intermediário, por meio de estímulos externos consegue-se preencher esta lacuna, fazendo assim com que o material passe a ter caráter condutor. Essa característica permite que a condutividade elétrica seja ajustada por processos de dopagem (para diminuir o bg), temperatura ou exposição à luz, tornando estes materiais essenciais para confecção de eletrônicos como transistores, LEDs, diodos e as células solares. ^{[26] [27] [28]}.

Nos últimos anos, os semicondutores orgânicos emergiram como uma alternativa promissora aos seus equivalentes inorgânicos. O que os diferenciam dos semicondutores inorgânicos é a sua estrutura feita por cadeias de carbono interligadas por ligações covalentes, sendo feitas por moléculas orgânicas ou polímeros ^{[29] [30] [31]}. Suas vantagens incluem leveza, flexibilidade mecânica, fácil processamento, baixo custo e possibilidade de produção em substratos flexíveis. Entretanto, mesmo com essas vantagens, apresentam vários desafios para sua implementação, como a estabilidade térmica, fotoquímica e à mobilidade eletrônica, que embora nos últimos anos tenha havido um aumento, ainda é inferior a materiais inorgânicos.

Em semicondutores orgânicos, utilizamos um modelo análogo ao das bandas de valência e condução dos semicondutores inorgânicos. Utiliza-se o termo HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) para representar o nível energético mais alto ocupado por elétrons, sendo análogo à banda de valência. Já o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) representa o nível desocupado de menor energia, análogo à banda de condução.

A diferença na nomenclatura ocorre porque, nos materiais orgânicos, os elétrons estão localizados em orbitais moleculares discretos, e não deslocalizados em bandas de energia contínuas, como ocorre nos cristais inorgânicos. O transporte de carga nestes materiais ocorre principalmente por meio de hopping (salto) entre moléculas vizinhas, devido à fraca sobreposição entre seus orbitais [32].

Uma categoria entre os semicondutores orgânicos são os semicondutores conjugados, sendo compostos por sistemas de ligações π conjugadas, ou seja, há alternância entre ligações simples e duplas ao longo da molécula ou cadeia polimérica. Essa alternância garante características únicas, como deslocalização dos elétrons, resultando em propriedades optoeletrônicas úteis à condução de carga e absorção de luz. A conjugação é a parte que permite estes materiais atuarem na categoria de semicondutores, podendo ser explorada para criação de células solares orgânicas, transistores orgânicos (OFETs) e diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) [33] [34] [35].

2.2 Polímeros semicondutores

A classe de materiais denominada de Polímeros, como conhecemos hoje em dia, é utilizada desde a antiguidade, sendo descoberta em formas de materiais resinosos e graxas, extraídos da natureza ou sendo refinados. Um dos primeiros registros de utilização é a de egípcios e romanos, da qual refinaram-se os materiais extraídos da natureza para carimbar documentos e realizar vedações. Na história humana, diversas vezes foram utilizados polímeros naturais, como por exemplo o látex, matéria prima descoberta pelos espanhóis e portugueses no século XIV, da qual ao ser levado para a Europa, recebeu o nome de borracha. Entretanto, todos os polímeros utilizados eram naturais, extraídos diretamente da natureza, até que em 1846 o químico alemão Christian Schönbien, através do tratamento do algodão com o ácido nítrico originou o primeiro polímero semi-sintético, a nitrocelulose [36].

Etimologicamente, a palavra polímero deriva do grego, significando *poli* (muitos) e *meros* (parte ou unidade). Logo, um polímero é definido como uma macromolécula em que há milhares de repetições para formar a cadeia, sendo ligadas quimicamente por ligações

covalentes ^[37]. Como as cadeias poliméricas são muito variáveis em tamanho e possibilidade de elementos, as propriedades físicas também se diversificam muito, sendo consideradas assintóticas. Na figura 2.4 observamos a variação das propriedades dos polímeros conforme sua massa molar, sendo um comportamento aproximado para utilizar como referenciamento.

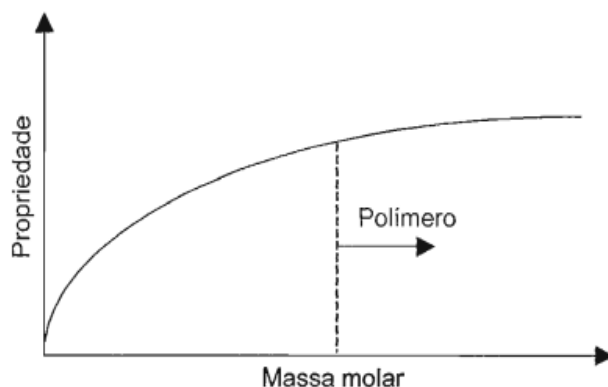


Figura 2.4: Várias propriedades apresentadas pelos polímeros variam de forma caracteristicamente assintótica com o aumento da sua massa molar ^[37].

Pela variedade de propriedades, surgem diversas classes de polímeros, sendo empregadas em diferentes condições. Uma classe denominada de polímeros conjugados apresenta propriedades correlatas a criação de dispositivos tecnológicos, modernos e menos poluentes. Polímeros conjugados fazem parte da classe dos polímeros condutores, da qual apresentam respostas a estímulos ópticos, propriedades elétricas condutoras, flexibilidade mecânica e baixo custo na produção. Suas características de semicondutor derivam, dentre alguns motivos, da alternância entre ligações simples e dupla ao longo da cadeia principal, sendo esta a origem do termo *conjugado* ^[38]. Na figura 2.5 observa-se algumas estruturas de polímeros conjugados e o ano de sua descoberta.

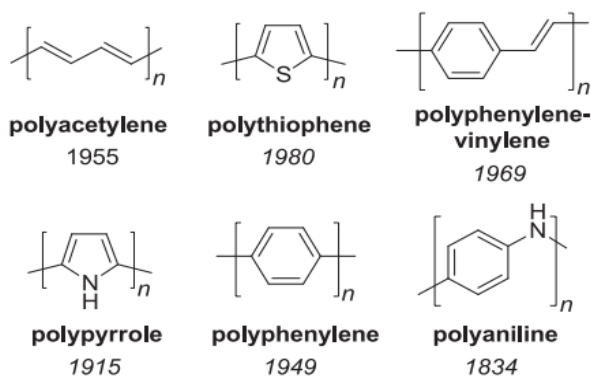


Figura 2.5: Exemplos de polímeros conjugados ^[37].

2.3 Doadores de elétrons

Materiais doadores de elétrons são compostos orgânicos, geralmente polímeros ou pequenas moléculas conjugadas, caracterizados por sua capacidade de doar elétrons durante o processo de fotoconversão em dispositivos como células solares orgânicas. Uma das principais características que definem um material como doador é a presença de uma estrutura eletrônica rica em elétrons π , com longas cadeias conjugadas que permitem a delocalização eletrônica ao longo da molécula^[34]. Essa conjugação extensa é essencial para garantir boa mobilidade de cargas, absorção eficiente da luz e transporte eletrônico.

Além disso, os materiais doadores devem apresentar um nível energético do HOMO suficientemente alto para facilitar a transferência de elétrons para o material aceitador, garantindo assim a separação eficaz do par elétron-buraco gerado após a absorção de fótons. A diferença de energia entre o HOMO do doador e o LUMO do aceitador precisa ser adequada para fornecer o potencial de excitação necessário sem comprometer a tensão de circuito aberto (Voc) do dispositivo^[32]. Outro requisito importante é um espectro de absorção largo e intenso, de modo que o material possa absorver uma fração significativa da luz solar.

2.4 Aceitador de elétrons

Os materiais aceitadores de elétrons são os componentes responsáveis pela coleta dos elétrons após a separação dos pares do éxciton. Historicamente, os derivados de fulereno dominaram a indústria de OPVs devido à sua alta afinidade eletrônica, boas propriedades de transporte de elétrons e sua capacidade de formar heterojunções eficientes com materiais doadores. Compostos como o *[6,6]-phenyl-C61-butyril acid methyl ester* (PCBM) foram largamente utilizados, permitindo a construção de dispositivos com eficiências relativamente altas para sua época^[27]. O fulereno é uma forma alotrópica do carbono, caracterizado por estrutura molecular em formato de gaiola, com átomos de carbono dispostos em pentágonos e hexágonos, semelhante a uma bola de futebol. A figura 2.6 mostra exemplo de materiais do tipo fulereno.

Apesar dos avanços, os fulerenos possuem também limitações, como baixa absorção no espectro visível, pouca flexibilidade para ajustes de níveis de energia, apresentam instabilidade térmica e fotoquímica, se degradando com maior facilidade^{[39][40]}. Nesse cenário, a necessidade de investigar materiais aceitadores não-fulereno (NFAs) ganham destaque para superar os desafios e necessidades atuais enfrentadas pelos fulerenos.

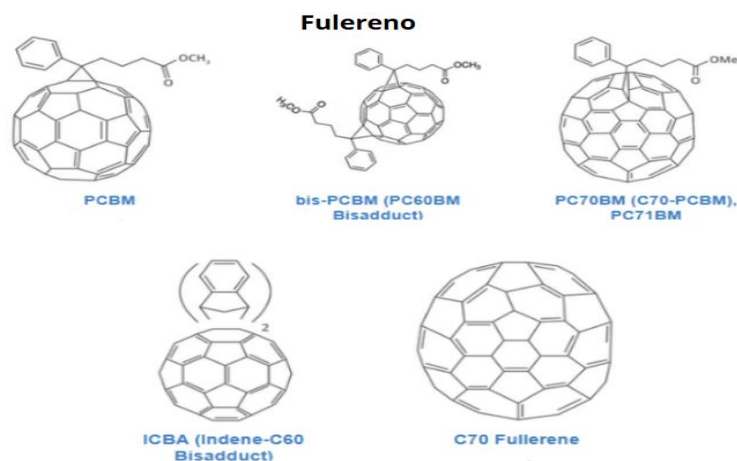


Figura 2.6: Exemplos de materiais do tipo Fulereno.

Os NFAs são geralmente compostos por pequenas moléculas orgânicas conjugadas. Diferente dos fulerenos, esses materiais apresentam maior absorção no espectro visível e no infravermelho, além de se ter a possibilidade de ajustar via modificações químicas, mesmo que um pouco, os níveis de HOMO e LUMO. Isso resulta em redução de perdas energéticas e no aumento de fotocorrente ^{[41] [42]}.

O surgimento de moléculas como ITIC e seus derivados modificados quimicamente representou uma mudança de paradigma nas OPVs. Esses materiais possuem núcleos rígidos, altamente planos, e grupos terminais fortemente eletronegativos, que favorecem tanto a mobilidade eletrônica quanto a estabilidade morfológica da camada ativa. Como resultado, os dispositivos baseados em NFAs começaram a superar de forma consistente as eficiências dos dispositivos baseados em fulerenos, atingindo mais de 17% de eficiência, além de apresentar melhor estabilidade operacional ^{[38] [39] [40] [41] [42] [43]}. A figura 2.7 mostra materiais aceitadores do tipo não fullereno.

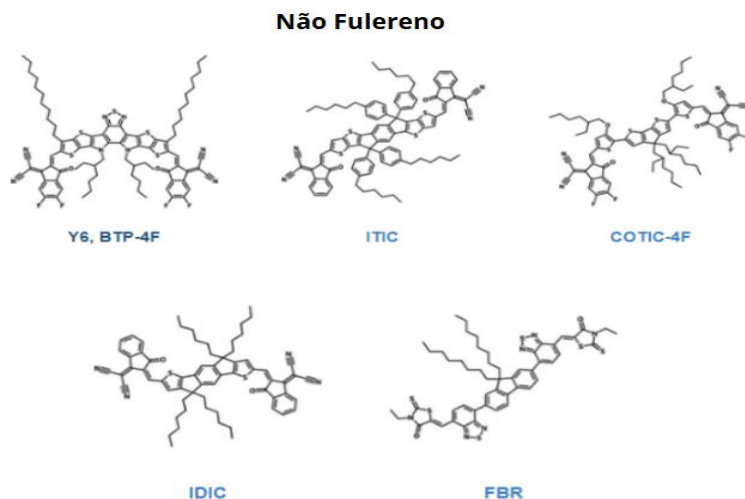


Figura 2.7: Exemplos de não fulerenos.

2.5 Éxciton

O éxciton é um estado excitado ligado que ocorre quando um elétron de um material absorve energia (geralmente um fóton), realizando assim a transição eletrônica. Neste caso, como é um material orgânico, ele passa de um orbital ocupado para um orbital desocupado (como por exemplo, HOMO \rightarrow LUMO), deixando assim um “buraco”. Este buraco representa uma carga positiva, pois significa a ausência da interação do elétron naquele ponto (que era negativa). Esse buraco é tratado como uma partícula, e está ligado ao elétron através de uma força Coulombiana ^[44]. A figura 2.8 demonstra o como ocorre o éxciton.

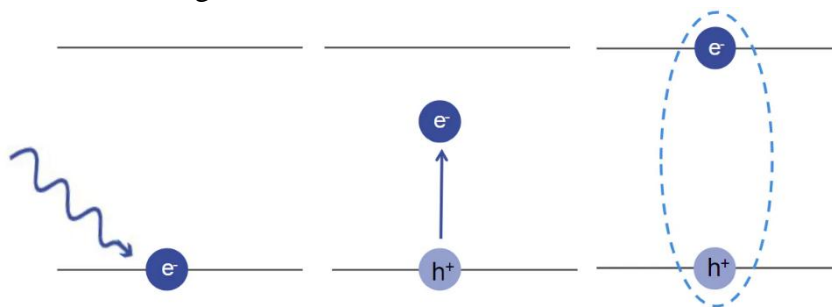


Figura 2.8: Criação do éxciton. Fóton incide no material, promove um estado excitado e criação do par buraco-elétron. [45]

Existem alguns tipos de éxcitons, sendo os mais comuns o Wannier-Mot, que seria o éxciton quando está em um estado ligado da qual a distância é muito maior do que o da rede cristalina e o éxciton molecular (ou de Frenkel), que é o que ocorre entre as próprias moléculas ^[46]. A figura 2.9 mostra uma ilustração dos tipos de éxcitons citados.

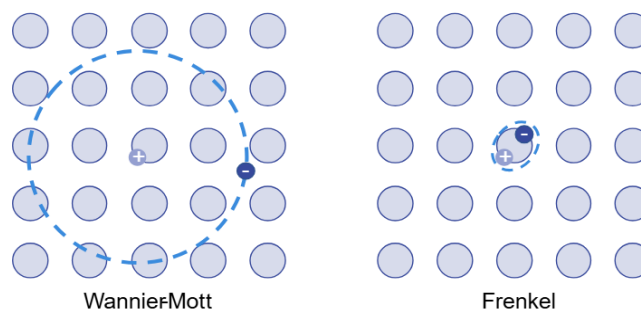


Figura 2.9: Tipos de éxciton ^[45].

2.6 Células Solares Orgânicas

2.6.1 Mecanismos de Operação

Uma célula solar orgânica é formada por um substrato, uma camada ativa e pelos eletrodos, podendo haver camadas intermediárias entre elas, sendo chamadas de camada de transporte de buraco e camada de transporte de elétrons (ETL - do inglês *Electron Transport Layer*).

A camada ativa é a parte da célula solar orgânica onde ocorre a absorção. Quando a luz incide no material, fótons são absorvidos pela camada ativa. Se a energia do fóton for maior ou igual do que a energia de gap (band gap) do material, os elétrons do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) são excitados para irem ao orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO), deixando uma lacuna (buraco) no HOMO. Essa movimentação do elétron gera um par buraco-elétron chamado éxciton, que é mantido por interações coulombianas ^[47].

Para gerar a corrente elétrica, esses éxcitons precisam se dissociar e formar cargas livres. Devido a afinidade eletrônica e a diferença de energia, os elétrons vão para o material aceitador, e os buracos para o material doador, sendo coletados pelos eletrodos, gerando corrente elétrica ^[48]. A figura 2.10 mostra um modelo esquemático de funcionamento básico de uma OPV.

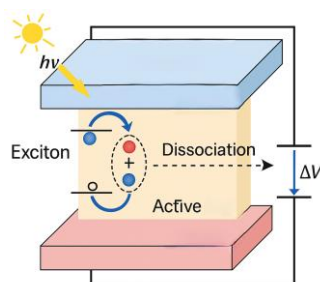


Figura 2.10: Funcionamento de uma OPV.

2.6.2 Estruturas de Dispositivos

Existem diferentes estruturas de camada ativa: Monocamada, Bicamada, Heterojunção *bulk* e Tandem. A figura 2.11 mostra os diferentes tipos de estrutura para a camada ativa de células solares orgânicas.

O modelo de monocamada, como o nome já diz, é formado apenas por um material semicondutor. É o modelo mais simples e menos eficiente, devido a perdas por recombinação. O modelo bicamada é formado por um material doador e outro aceitador. Neste caso, os éxcitons gerados se separam na interface de contato entre os materiais doadores e aceitadores, sendo coletados pelos eletrodos. Assim, possuem uma eficiência superior à monocamada.

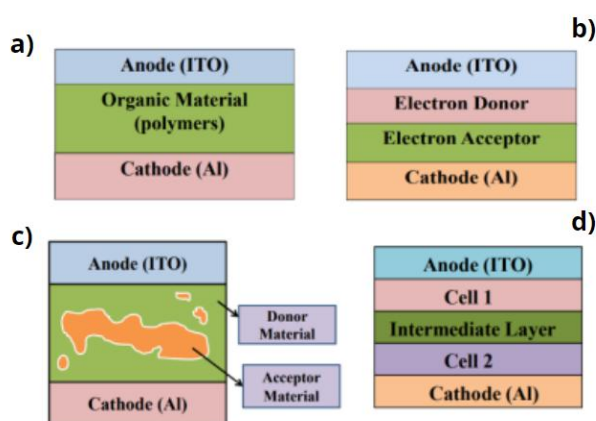


Figura 2.11: Tipos de arquitetura de camada ativa a) monocamada. b) bicamada. c) Heterojunção Bulk. d) Tandem ^[49].

A heterojunção Bulk é uma camada feita pela junção de um material doador com um material aceitador. Nesse caso, os éxcitons rapidamente conseguem alcançar a interface doador-aceitador, possuindo assim uma eficiência melhor do que os outros modelos citados. Por fim, temos a arquitetura Tandem. A arquitetura Tandem é composta por várias camadas, onde os éxcitons se desassociam. É um modelo com subcélulas separadas por uma camada intermediária que cria a ponte entre as células. Sua eficiência é superior à do modelo monocamada e bicamada, competindo com a heterojunção bulk ^[49].

2.6.3 Camada de Transporte de Buraco - HTL

A camada de transporte de buracos é responsável por coletar e transportar os portadores do tipo buraco, além de atuar como uma barreira eletrônica, bloqueando elétrons que poderiam recombinar na interface com o eletrodo anódico [50]. O desenvolvimento e aprimoramento das

HTLs foram cruciais para a evolução do desempenho das OPVs, não apenas em termos de eficiência, mas também de estabilidade e durabilidade operacional.

Historicamente, o material mais amplamente utilizado como camada de transporte de buracos em OPVs é o poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonato), conhecido como PEDOT:PSS. Sua adoção em dispositivos orgânicos, desde LEDs até células solares, vem desde a década de 1990, devido à sua alta transparência óptica, boa condutividade elétrica, processabilidade em solução e capacidade de formar filmes finos e homogêneos ^[51] ^[52]. O PEDOT:PSS não apenas facilita a extração eficiente dos buracos, mas também suaviza a superfície do eletrodo anódico (geralmente ITO), melhorando a interface e a adesão da camada ativa.

Apesar de sua ampla utilização, o PEDOT:PSS apresenta desafios significativos, como sua acidez, que podem corroer o ITO e acelerar processos de degradação, comprometendo a estabilidade a longo prazo dos dispositivos ^[53] ^[54]. Essas limitações impulsionaram uma intensa busca por materiais alternativos para HTLs, que oferecessem propriedades superiores em termos de estabilidade térmica, química e mecânica, sem renunciar ao desempenho elétrico e óptico.

Entre os materiais inorgânicos, os óxidos de metais começaram a se destacar, especialmente o óxido de molibdênio (MoO_3), óxido de vanádio (V_2O_5), óxido de níquel (NiO_x) e óxido de tungstênio (WO_3). Esses materiais apresentam altos níveis de estabilidade térmica e química, além de níveis de energia adequados para alinhar com o HOMO dos materiais orgânicos, favorecendo a extração eficiente dos buracos ^[55] ^[56]. No entanto, muitos desses óxidos requerem processos de deposição por evaporação térmica a vácuo, o que limita sua aplicabilidade em processos de impressão em larga escala.

Em paralelo, surgiram HTLs baseadas em materiais híbridos e em pequenos materiais orgânicos, como o Spiro-OMeTAD, muito utilizado em células solares de perovskita, mas que também encontrou aplicações em OPVs de alto desempenho. O Spiro-OMeTAD apresenta alinhamento de níveis energéticos e boas propriedades de transporte de buracos, porém seu alto custo e a necessidade de dopagem química limitam sua adoção em larga escala ^[57].

Nos últimos anos, a pesquisa se intensificou no desenvolvimento de materiais poliméricos alternativos ao PEDOT:PSS. Polímeros como o PTAA (poli(triarilamina)), o PTPD, e polímeros de base carbazol têm sido explorados como HTLs, oferecendo melhorias substanciais na estabilidade e permitindo processos totalmente baseados em solução ^[50]. Esses materiais apresentam não apenas uma melhor resistência à umidade e à degradação química,

mas também permitem o ajuste fino dos níveis HOMO, facilitando a integração com diversos materiais ativos emergentes.

As HTLs modernas não se limitam mais a atuar apenas como camadas de transporte de carga, mas também desempenham funções adicionais, como melhorar a morfologia da camada ativa, reduzir defeitos na interface, atuar como barreira contra a difusão de íons e até contribuir na estabilidade fotoquímica dos dispositivos [58].

Atualmente, há uma tendência clara na busca por HTLs que sejam não apenas eficientes, mas também sustentáveis e compatíveis com processos de fabricação em larga escala, especialmente aqueles baseados em impressão. Materiais como o NiO_x processado em solução, compostos de baixo custo à base de carbono e polímeros dopáveis emergem como alternativas promissoras, reduzindo custos e impactos ambientais, além de aumentar a durabilidade dos dispositivos [58].

2.6.4 Parâmetros Elétricos

A caracterização dos dispositivos, normalmente, é feita através da curva densidade de corrente-tensão (J-V), surgindo assim os parâmetros de corrente de curto-circuito (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (ou forma) (FF- *Fill Factor*), eficiência de conversão de energia (Do inglês - *Power Conversion Efficiency*), resistência em série (R_s) e resistência paralela (R_{sh}). A figura 2.12 mostra um exemplo de curva J-V de um dispositivo fotovoltaico ideal.

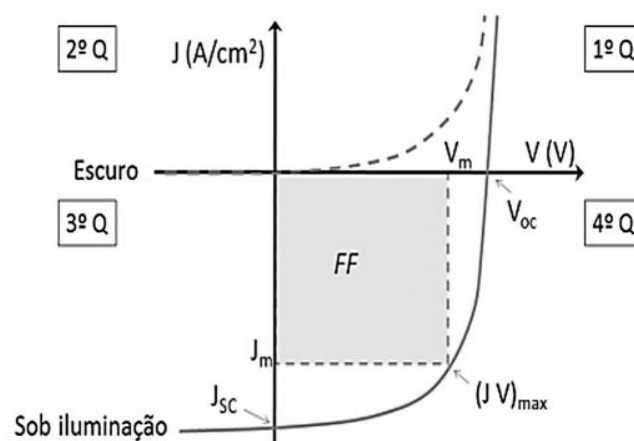


Figura 2.12: Curva característica típica J-V, indicando alguns parâmetros elétricos [59].

A corrente de curto-circuito (J_{sc}) é a densidade de corrente gerada quando a célula apresenta uma tensão $V = 0$ V, desta forma, representa o máximo fluxo de corrente possível

que a célula pode chegar sob iluminação, sem que haja uma resistência interna. Um modelo teórico para calcular é utilizando a fórmula:

$$J_{sc} = qEQE(\lambda) \phi(\lambda)d\lambda$$

Onde q é a carga do elétron, EQE é a eficiência quântica externa em cada comprimento de onda e ϕ o fluxo dos fótons incidentes em cada comprimento de onda ^[60].

A tensão de circuito aberto (V_{oc}) é definida sendo a máxima tensão que o dispositivo pode fornecer quando não há fluxo de corrente elétrica (ou seja, quando o circuito está aberto) ^[61]. Com essas medidas, consegue-se encontrar o FF. O fator de preenchimento é a razão entre a máxima potência que o dispositivo oferece pela sua potência nominal ^[61]. Assim, temos a expressão:

$$FF\% = \frac{J_{max} \times V_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}}$$

O PCE é definido sendo a razão da potência convertida em energia pela potência incidida ^[60]. De forma direta é dada pela equação:

$$PCE = \frac{V_{oc} \times J_{sc}}{P_{in}} \times FF$$

Sendo P_{in} a potência incidida (normalmente $100\text{mW}/\text{cm}^2$, sendo o padrão estabelecido pelas ISOS - International Committees on OPV Stability, da qual utiliza-se o modelo de 1,5 AM G) ^[62].

A R_s é associada a resistência total do módulo fotovoltaico orgânico, sendo a soma dos materiais de contato, eletrodo e camadas. Quanto menor for R_s , melhor será o transporte de cargas. Ela pode ser definida como a inclinação à curva J-V próxima a tensão de circuito aberto, sendo definida na forma

$$R_s = \left(\frac{dV}{dJ} \right)_{V_{oc}}$$

^[63]. Já a R_{sh} é a resistência que representa os caminhos alternativos para a corrente fluir, ou seja, está relacionado aos defeitos da célula ^[64]. Essa propriedade está relacionada à corrente de fuga, uma vez que quanto maior o valor de R_{sh} , maior será a corrente efetiva (pois a corrente poderá fluir de forma maior, sem se perder na célula). Pode ser encontrada pela equação

$$R_S = \left(\frac{dV}{dJ} \right)_{V \rightarrow 0}$$

3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

3.1 PEDOT:PSS

O polímero PEDOT:PSS é amplamente utilizado em dispositivos eletrônicos por suas propriedades ópticas, condutoras e mecânicas. Ele é composto de dois polímeros, o PEDOT (poli(3,4-etilenodioxitiofeno)), polímero responsável pela condutividade elétrica, e o PSS (poliestireno sulfonato), polímero que envolve o PEDOT e garante propriedades como dispersão em meio aquoso. A figura 3.1 mostra cada polímero, e como eles interagem para formar o PEDOT:PSS.

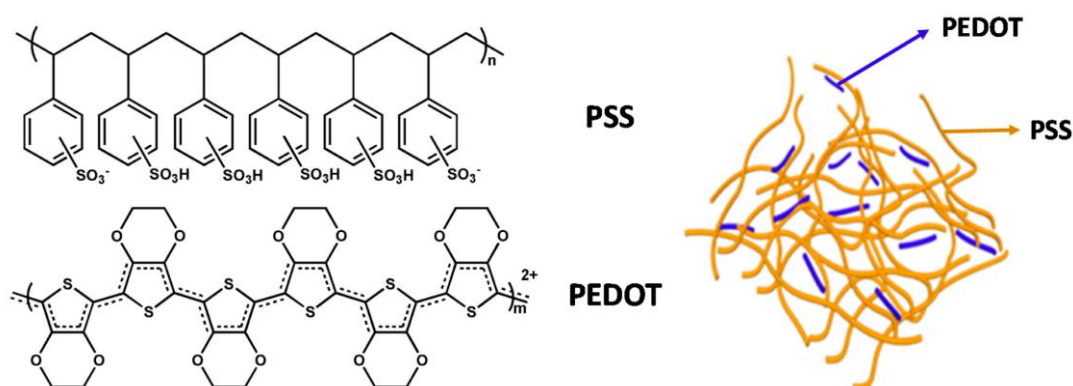


Figura 3.1: Imagem do PEDOT e do PSS para formarem o PEDOT:PSS [65]

Dentre suas propriedades, destaca-se a condutividade elétrica. O polímero consegue ter uma condutividade elevada, podendo chegar a mais de 80 S/m quando dopado com diferentes solventes, alta transparência óptica e flexibilidade mecânica [66].

Existem algumas variações de PEDOT:PSS. As variações ocorrem quando se modifica as proporções de PEDOT e PSS, ou ao se realizar tratamento por meio de ácido. Um exemplo é o PEDOT:PSS PH1000 (nome comercial). Neste tipo de polímero, realiza-se tratamento por meio de ácido sulfúrico para remover parte do caráter isolante do PSS, garantindo assim propriedades condutivas muito superiores. Entretanto, melhorando essa propriedade, o polímero piora em outras, como por exemplo, diminui sua resistência à umidade e resistência térmica [67].

Em células solares orgânicas o PEDOT:PSS é empregado como HTL, uma vez que apresenta níveis de HOMO alinhados normalmente com os materiais doadores, estando em aproximadamente $-5,1$ eV. Outro ponto é o nível de LUMO ser relativamente baixo ($\sim -3,5$ eV), o que torna o PEDOT:PSS inviável para o transporte dos elétrons. Fisicamente, isso significa que há uma menor diferença de potencial para que as cargas sejam extraídas da camada ativa para o eletrodo, reduzindo perdas ôhmicas e recombinação [68].

3.2 Preparação das Amostras

As células foram processadas por *Blade Coating*. A técnica consiste na utilização de uma lâmina para deposição do filme. Para isso, coloca-se o material a ser depositado em cima do substrato, da qual a lâmina ou o substrato se movem, permitindo que o material seja espalhado em quantidades iguais e constantes, podendo ajustar a velocidade da lâmina para controlar características como a espessura do filme. A figura 3.2 representa a técnica utilizada

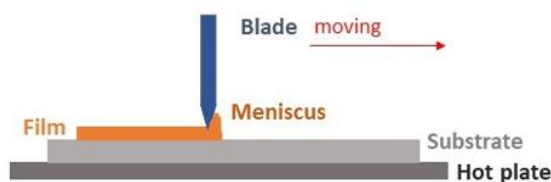


Figura 3.2: Representação da técnica de Blade Coating.

Para o eletrodo inferior, utilizou-se o PET (Tereftalato de Polietileno) coberto por ITO/PRATA/ITO, que foi depositado via *sputtering*. O substrato formado foi riscado no tamanho de $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ por riscagem a laser de CO_2 , sendo coberto localmente por um poliéster (isolante) de 1 mm .

A camada de ETL foi feita baseada em polietilenimina (PEI), sendo seguida por um recozimento de $100\text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, depositou-se a camada ativa, formada pela heterojunção *Bulk* PPDT2FT:FBA (*Fullerene Based Aceptor*), mantendo o padrão de temperatura e velocidade do Blade Coating (5 mm/s).

A próxima camada foi a de HTL, sendo composta pelo PEDOT:PSS. Por fim, finalizou-se com uma camada de Prata de 200 nm de espessura, da qual utilizou-se um sistema de evaporação térmica. Foram formadas 8 células, cada uma com a área final de $0,55\text{ cm}^2$ em cada substrato. A imagem 3.2 demonstra a estrutura do dispositivo.

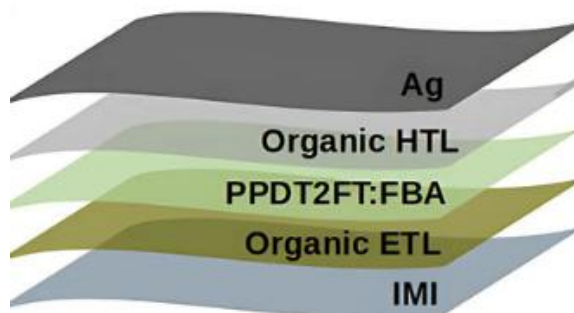


Figura 3.3: Estrutura do dispositivo.

Para os testes do PEDOT:PSS com NaCl, foram preparadas 4 soluções com concentrações diferentes, deixando no agitador magnético por 15 minutos para garantir a diluição total. O mesmo teste foi realizado deixando a amostra no agitador overnight, e os resultados foram os mesmos, demonstrando que em 15 minutos o material já estava totalmente diluído. Na tabela 1 vemos cada concentração.

Tabela 1: Concentrações de NaCl em cada amostra de PEDOT:PSS

Amostra	Concentração de NaCl (mg/ml)
PEDOT:PSS	0
PEDOT:PSS	0,01
PEDOT:PSS	0,08
PEDOT:PSS	0,1

A figura 3.3 demonstra o modelo esquemático estrutural da célula solar orgânica elaborada. O dispositivo final foi elaborado no CSEM Brasil, atual Oninn, feito ao ar livre.

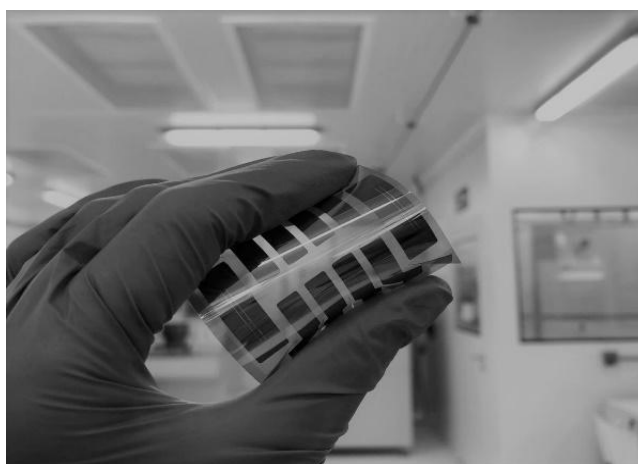


Figura 3.4: Modelo esquemático da OPV elaborada.

3.3 Técnicas de Caracterização

3.3.1 Espectroscopia UV-VIS

A espectroscopia UV-VIS é uma técnica da qual excita-se um material através de um feixe com diferentes comprimentos de onda, indo da luz visível ao ultravioleta. A técnica permite a análise de propriedades optoeletrônicas como absorção, transmitância e reflectância, transições eletrônicas em diferentes comprimentos de onda e ainda, quando aliada a outras técnicas, auxilia a detecção de outras características do material, como por exemplo, o *band gap* pela lei de de Tauc [69].

A análise da absorção é feita pela lei de Beer-Lambert, da qual analisa-se o feixe emitido antes e após incidir na amostra, fazendo assim a análise da absorção do material no intervalo de comprimentos de onda estipulados [70]. A relação para substâncias homogêneas, em um feixe monocromático é dada pela equação:

$$A = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

Sendo I a intensidade da luz transmitida, e I_0 a intensidade da luz incidente.

De forma análoga, a transmitância é a quantidade de luz que passa pela amostra. Ou seja, é a razão da intensidade da luz transmitida pela intensidade da luz incidente. Desta forma, a equação é descrita na forma:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

É fácil perceber a relação entre a absorção e Transmitância, podendo utilizar a relação:

$$A = -\log_{10}(T)$$

3.3.2 Espectroscopia Raman

Quando a radiação incide em um material, porém não com energia suficiente para provocar uma transição eletrônica, o que ocorre é a mudança vibracional das moléculas presentes no material. A espectroscopia Raman consiste em excitar o material a um nível virtual de energia, sem provocar a transição eletrônica. Para isso, utiliza-se um laser monocromático que incide na amostra, fazendo interação com os elétrons mais externos, podendo haver ou não transferência de energia. Se houver transferência de energia, tem-se o espalhamento Raman; se

não houver, ocorre o espalhamento elástico, também conhecido como Espalhamento Rayleigh [71].

A técnica é utilizada para analisar e estudar a composição química e estruturais de materiais através das suas vibrações moleculares. Por ser uma técnica não destrutiva, é muito empregada para identificar substâncias, determinar o tipo de ligações químicas, grau de cristalização, dentre outras vantagens.

3.3.3 Microscopia de Força Atômica

A Microscopia de Força Atômica (AFM - *Atomic Force Microscopy*) é uma técnica utilizada para realizar caracterização estrutural superficial de materiais, da qual pode ser empregada em diversos meios, como no ar, vácuo e em meio aquoso. A técnica consiste, de forma resumida, na utilização de uma ponta nanométrica presa a um cantiléver. A ponta varre toda a amostra, sofrendo deflexões devido as forças de interação locais (podendo ser Van de Waals, forças eletrostáticas etc.), variando a força conforme a superfície. O registro é feito através de um laser que é refletido pelo cantiléver, da qual ao haver deslocamento da ponta, o laser também se move, gerando assim um deslocamento que é captado pelo computador, realizando assim a imagem 3D em alta resolução [72].

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Propriedades ópticas

Foram realizadas as medidas de transmitância através do UV-VIS de cada amostra de PEDOT:PSS, da qual os resultados foram apresentados na figura 4.1 abaixo.

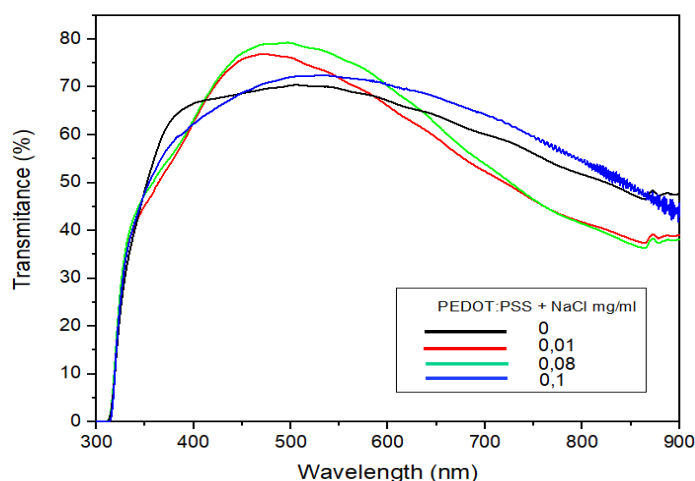


Figura 4.1: Transmitância das amostras de PEDOT:PSS com e sem dopagem.

As amostras foram medidas logo após a síntese, da qual percebe-se uma variação em relação à transmitância. A presença do NaCl aumentou o pico da transmitância em todos os casos, sendo a concentração de 0,08 mg/ml a que apresentou o maior aumento. Para as regiões acima de 500 nm, os valores da transmitância começam a decair, onde as concentrações de 0,08 mg/ml e 0,01 mg/ml são reduzidas de forma abrupta, indicando um aumento na absorção, consequentemente prejudicando a geração de fotocorrente nessa região para dispositivos.

Observa-se que a concentração de 0,10 mg/ml, diferente dos outros casos, mantém uma transmitância alta após os 600 nm, significando uma diminuição na absorção, indicando uma saturação.

O aumento na transmitância nas regiões de menor comprimento de onda pode estar relacionado a alterações na morfologia do filme. A interação dos íons Na^+ com os grupos sulfonato (SO_3^-) do PSS induz uma separação de fases mais eficiente, promovendo a reorganização molecular do PEDOT:PSS em uma estrutura mais compacta, homogênea e menos opaca. Esse rearranjo favorece tanto a condução elétrica quanto às propriedades ópticas do material.

A espectroscopia Raman foi utilizada para analisar as possíveis modificações estruturais no PEDOT:PSS após a dopagem com diferentes concentrações de NaCl. Observou-se que todas as amostras apresentaram deslocamento nas bandas vibracionais localizadas na região de aproximadamente 1500 cm^{-1} , associadas às vibrações das ligações C=C presentes no anel de tiofeno do PEDOT. A figura 4.2 mostra o resultado da espectroscopia Raman das amostras.

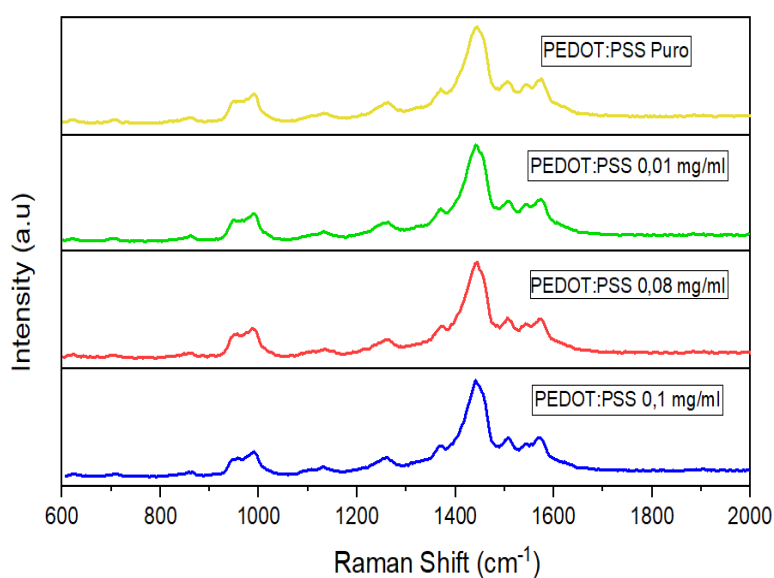


Figura 4.2: Espectros de Raman do PEDOT:PSS com e sem dopagens.

Por outro lado, nas amostras com maiores concentrações de NaCl (0,08 e 0,10 mg/mL) foi observado um deslocamento para maiores frequências (*blueshift*), indicando que as ligações ficaram mais tensas, possivelmente devido à introdução de desordem estrutural e restrições conformacionais nas cadeias. Esse efeito está associado à piora na organização molecular, o que contribui para a redução da condutividade elétrica, corroborando com os resultados:

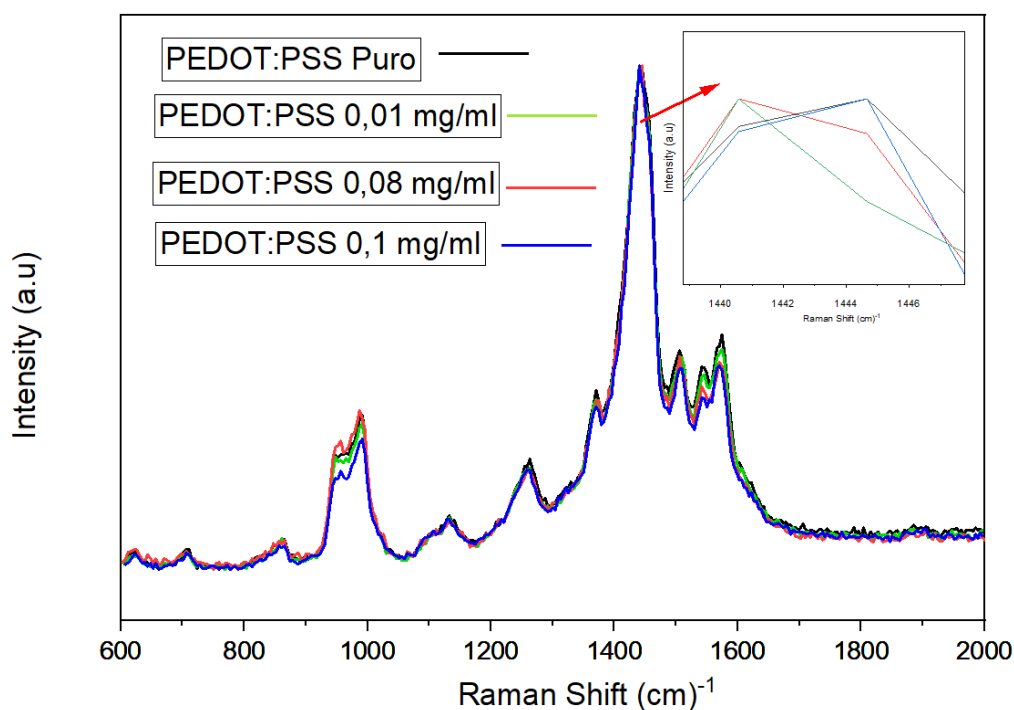


Figura 4.3: Espectro de comparação das amostras.

4.2 Propriedades Morfológicas

Inicialmente foram feitas as medidas de MEV, entretanto apenas foi possível analisar o tamanho dos grãos de NaCl presentes nos processos de dopagem, da qual não é possível observar muitos detalhes como estava a estrutura. A figura 4.4 mostra o resultado do MEV de cada amostra, apresentando a presença do grão.

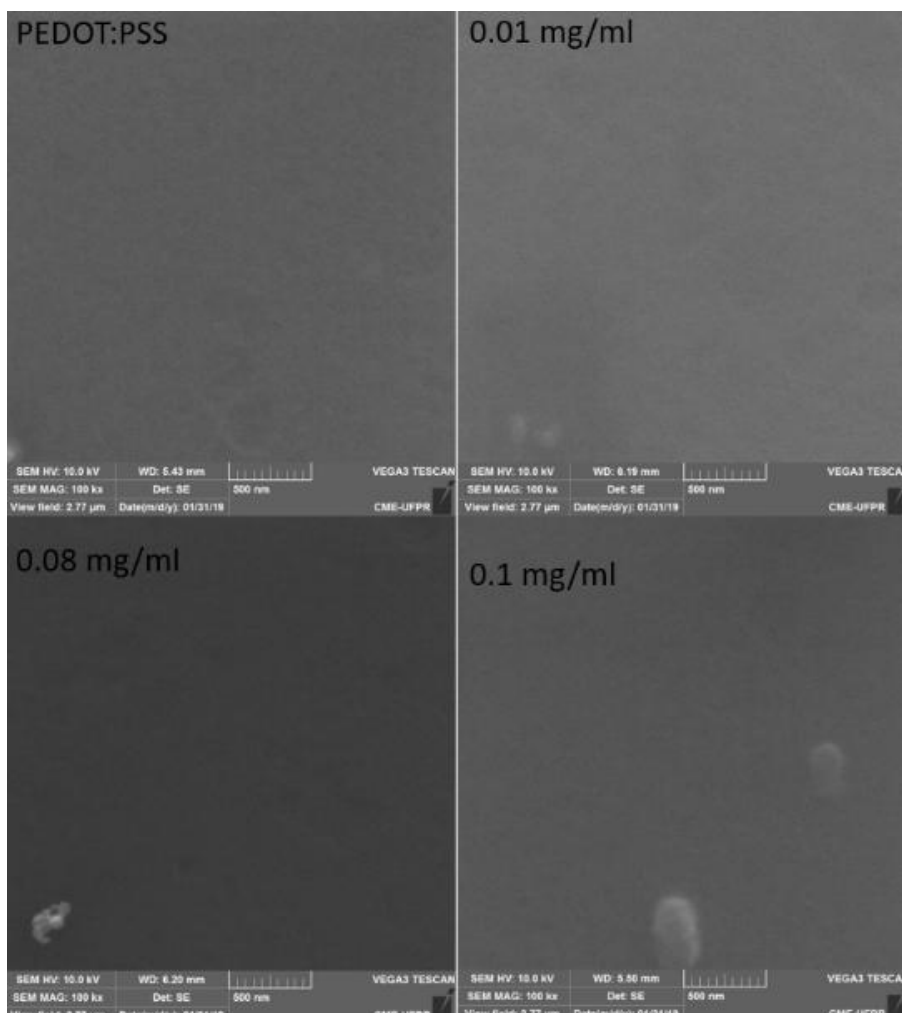


Figura 4.4: MEV das amostras de PEDOT:PSS puro e dopadas.

Como as imagens não ficaram tão justificáveis, realizou-se a AFM, da qual conseguiu-se imagens superficiais mais precisas que demonstram a interação do PEDOT:PSS com o NaCl. As análises de microscopia de força atômica (AFM) evidenciaram modificações morfológicas significativas nos filmes de PEDOT:PSS em função da adição de NaCl.

A figura 4.5 demonstra a topografia superficial do filme sem adição de sal, da qual apresenta uma morfologia relativamente homogênea e suave, com poucos domínios discerníveis, sugerindo uma dispersão uniforme entre as fases condutora (PEDOT) e isolante (PSS). Este comportamento está de acordo com a literatura, que atribui à elevada proporção de

PSS a função de estabilização coloidal, mas que, por outro lado, limita a condução elétrica devido ao caráter isolante do PSS.

PEDOT:PSS Puro

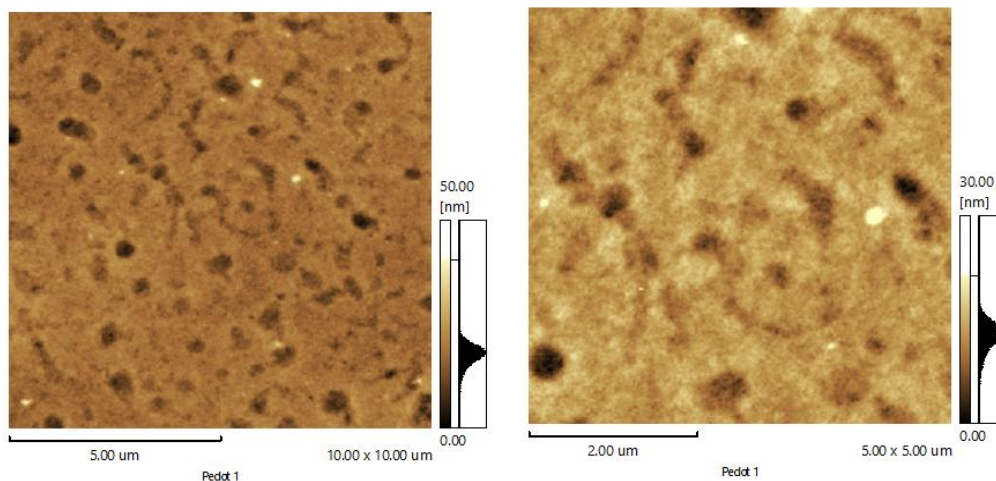


Figura 4.5: AFM da amostra de PEDOT:PSS puro.

A próxima análise foi da concentração de 0,01 mg/ml, da qual a imagem é mostrada na figura 4.6. Com a adição de NaCl na concentração de 0,01 mg/mL, observa-se uma reorganização notável na morfologia do filme.

A análise das imagens indica uma superfície mais texturizada, com o surgimento de domínios maiores, embora sem a formação de defeitos ou descontinuidades acentuadas. Essa reorganização é atribuída à supressão das interações eletrostáticas entre as cadeias de PSS, promovida pelos íons Na^+ .

Este efeito leva à segregação parcial do PEDOT na superfície e à reorientação das cadeias, favorecendo a formação de redes condutoras mais eficientes. Como resultado, essa amostra apresentou o melhor desempenho elétrico dentre todas as concentrações avaliadas.

Esse comportamento é consistente com os mecanismos ^[54] nos quais a introdução de sais ou outros agentes dopantes promove a reorganização da rede polimérica, resultando na diminuição da barreira de potencial para o transporte de cargas.

A dopagem iônica atua, portanto, não apenas na modulação do ambiente dielétrico, mas também na indução de uma separação favorável da fase condutora.

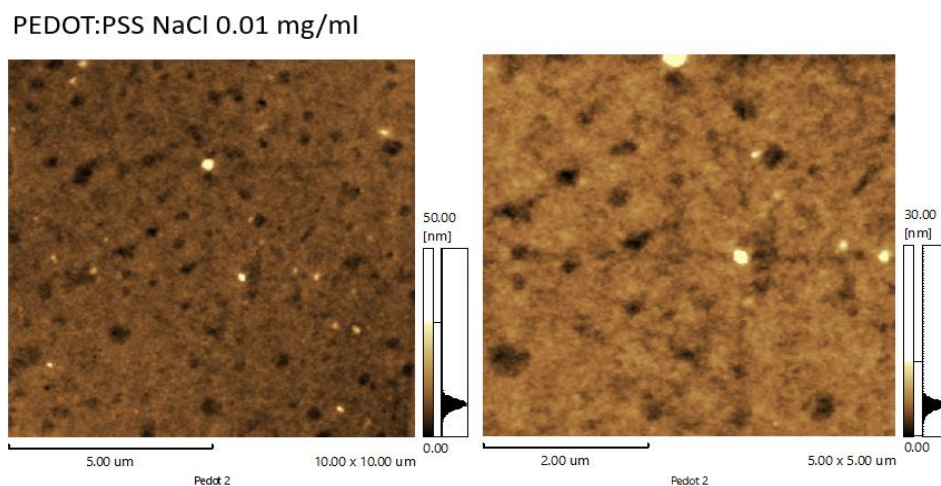


Figura 4.6: AFM da amostra de PEDOT:PSS com 0,01 mg/ml de NaCl.

Entretanto, para a concentração de 0,08 mg/ml, obteve a imagem da figura 4.7

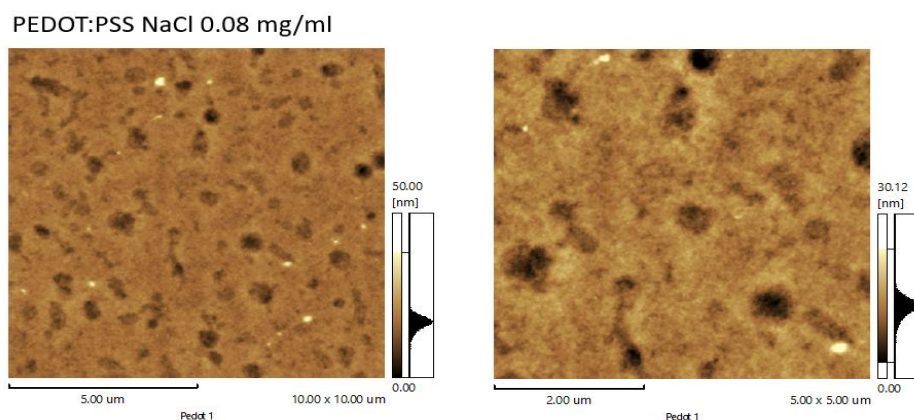


Figura 4.7: AFM da amostra de PEDOT:PSS com 0,08 mg/ml de NaCl.

As micrografias revelam uma superfície consideravelmente mais heterogênea, caracterizada pela presença de regiões deprimidas, poros e aglomerados bem definidos. Nota-se que os domínios condutores de PEDOT continuam presentes, porém sua distribuição parece mais irregular e descontínua.

Na imagem com escala de $10 \times 10 \mu\text{m}$, destacam-se diversos pontos escuros e claros, indicando variações abruptas na topografia, além de uma distribuição de altura mais dispersa. Já na imagem de $5 \times 5 \mu\text{m}$, essa heterogeneidade se torna ainda mais evidente, onde regiões deprimidas (em tom mais escuro) coexistem com aglomerados mais elevados (em tom mais claro). Isso sugere a formação de tensões internas e até possível colapso local da estrutura, o que pode ser associado à excessiva segregação das cadeias de PEDOT e ao acúmulo de íons Na^+ .

Por fim, realizou-se a AFM da amostra de 0,1 mg/ml, que foi expressa na figura 4.8.

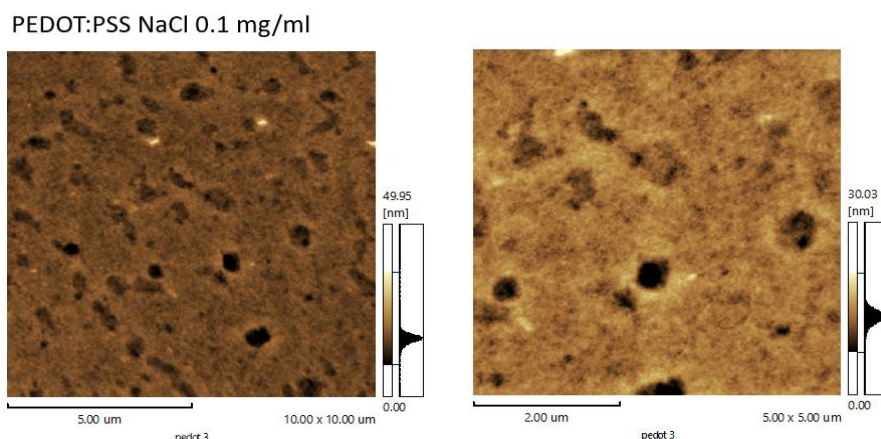


Figura 4.8: AFM da amostra de PEDOT:PSS com 0,1 mg/ml de NaCl.

Na concentração de 0,1 mg/mL, as imagens de AFM revelam uma morfologia claramente comprometida, indicando que o excesso de dopante leva a uma degradação acentuada da organização do filme.

Observa-se a presença marcante de regiões deprimidas, poros bem definidos e aglomerados distribuídos de forma irregular pela superfície. As áreas mais escuras nas imagens sugerem colapsos locais e formação de microfissuras, o que é indicativo de tensões internas no material.

Além disso, há uma diminuição evidente na continuidade dos domínios condutores, o que pode afetar negativamente os caminhos de percolação elétrica. O excesso de íons Na^+ , embora inicialmente promova a segregação do PSS e melhora da condutividade, em concentrações tão elevadas acaba gerando desorganização severa, prejudicando tanto a morfologia quanto o desempenho elétrico do filme.

A fim de comparação, colocou-se as 4 imagens para comparar os resultados. A figura 4.9 ilustra a comparação.

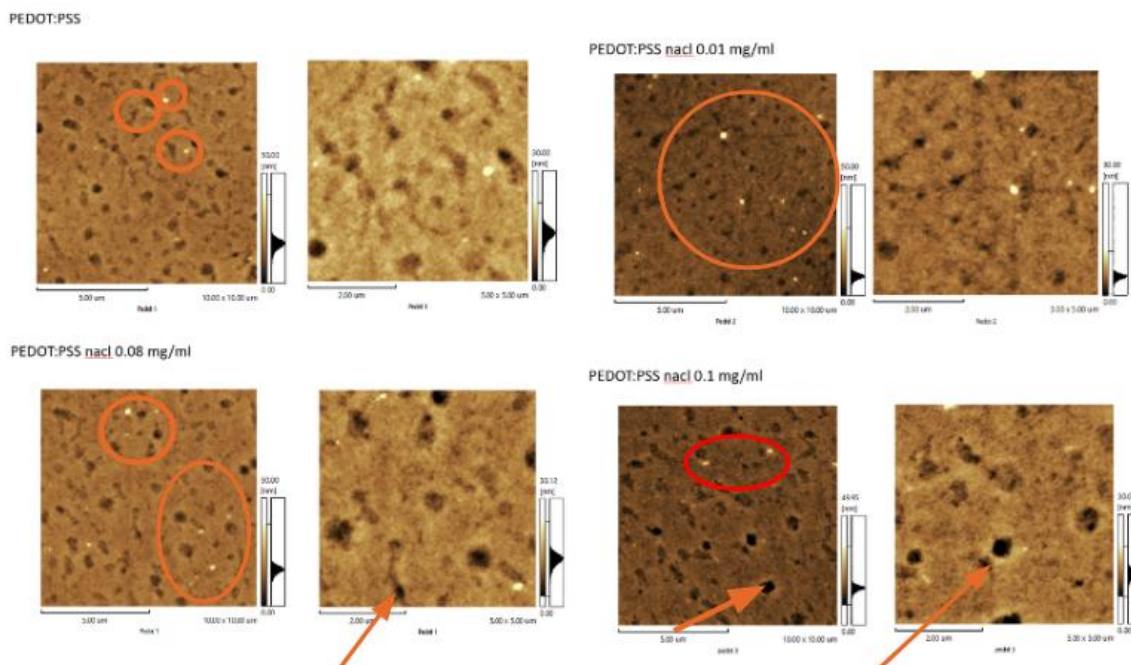


Figura 4.9: AFM das amostras de PEDOT:PSS puro e dopadas.

Os resultados sugerem que existe uma janela de concentração de dopante para maximizar a condutividade elétrica, onde o equilíbrio entre reorganização estrutural e preservação da integridade do filme é mantido. No presente trabalho, esse ponto foi observado na concentração de 0,01 mg/mL de NaCl, que promoveu uma morfologia mais favorável ao transporte de cargas, sem a indução de defeitos estruturais significativos.

4.3 Propriedades Elétricas

4.3.1 Dispositivos

De acordo com a literatura, o recozimento dos dispositivos em algumas temperaturas aumenta a eficiência final, uma vez que permite a reorganização das cadeias dos polímeros, evidenciando a melhor separação de fases, aumentando a mobilidade de carga e reduzindo perdas energéticas [73] [75] [75]. Desta forma, caracterizou-se os dispositivos e aplicou o recozimento. Observa-se na tabela 2 os valores das características elétricas do dispositivo com PEDOT:PSS puro e após o tratamento térmico com algumas temperaturas. Observa-se que a temperatura de 150°C apresentou melhorias em várias características, destacando o PCE, representando uma melhoria de eficiência de + 1,28 %, demonstrando que o recozimento permite melhorias no dispositivo.

Tabela 2: Características Antes e Após o Recozimento.

Recozimento	Voc (V)	JSC (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	R _s (Ω)	R _{sh} (Ω)	Espessura da Camada (nm)
Sem Recozimento	0.738 ± 0.020	11.46 ± 0.50	55.46 ± 3.00	4.69 ± 0.50	27 ± 3	1086 ± 500	285
140°C	0.74 ± 0.10	12.41 ± 2.00	56.42 ± 5.00	5.18 ± 1.00	25 ± 10	1017 ± 500	285
150°C	0.73 ± 0.02	11.96 ± 0.50	61.32 ± 3.00	5.97 ± 0.50	20 ± 3	1477 ± 500	285
160°C	0.756 ± 0.03	12.39 ± 1.10	60.06 ± 3.00	5.63 ± 0.50	28 ± 5	3493 ± 500	285

Foram realizadas a caracterização dos dispositivos com e sem NaCl através das curvas J-V, que são demonstradas na figura 4.10.

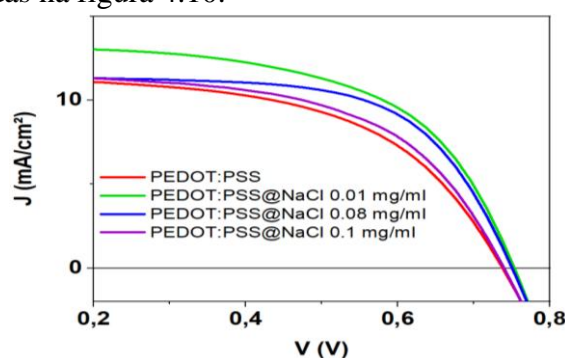


Figura 4.10: Curvas J-V das amostras de PEDOT:PSS puro e dopadas.

Percebe-se graficamente que a concentração de 0,01 mg/ml apresentou, em todos os quesitos, melhoras quando comparadas ao PEDOT:PSS puro. Entretanto, de forma contrário, o PEDOT:PSS dopado com a maior quantidade de NaCl (0,10 mg/ml) foi o que apresentou o pior desempenho entre as dopagens, representando assim um nível de saturação alcançado. As curvas J-V foram refeitas para analisar o desempenho dos dispositivos após o recozimento a fim de comparar sob o mesmo padrão, sendo demonstrado na figura 4.11.

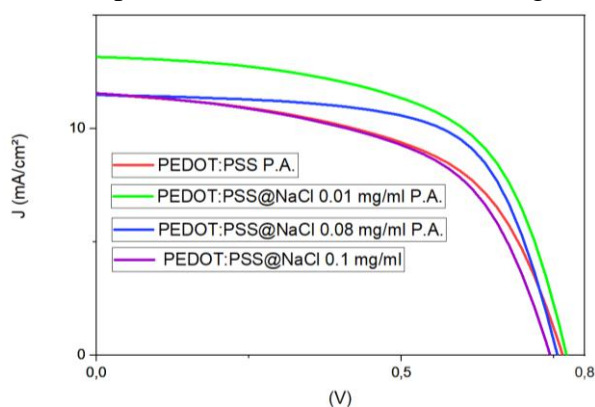


Figura 4.11: MEV das amostras de PEDOT:PSS puro e dopadas com o recozimento.

Graficamente, percebe-se que a amostra com a maior concentração de NaCl foi a que representou pior resultados, mesmo quando realizou o recozimento, enquanto novamente a

concentração de 0,01 mg/ml representou o melhor desempenho, em todos os casos. Na tabela 3 temos as informações completas dos parâmetros elétricos dos dispositivos.

Observa-se pela tabela 3 que o PEDOT:PSS com a concentração de 0,01 mg/ml apresentou um aumento de 0,017 % na tensão de curto-circuito, 1,75% na densidade de corrente, 3% no fator de preenchimento, 1,14% na eficiência de conversão de energia e 1174 Ω na resistência shunt, diminuindo apenas na resistência em série, com um valor de 5,0 Ω . Já o com maior quantidade de NaCl (0,10 mg/ml), teve a redução na tensão de curto-circuito de 0,014 V, no fator de preenchimento (6,31%), na conversão de energia (0,42%) e na resistência de shunt (580), aumentando apenas na resistência em série (1 Ω) e na densidade de corrente com um valor de 0,52, embora a margem de erro seja bem maior, podendo chegar a valores bem menores e imprecisos. O termo P.A refere-se ao *Post annealing* do dispositivo.

Tabela 3: Parâmetros de operação dos módulos fotovoltaicos orgânicos.

Amostra	Voc (V)	JSC (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)
PEDOT:PSS Puro	0.738 ± 0.020	11.46 ± 0.50	55.46 ± 3.00	4.69 ± 0.50	27 ± 3	1086 ± 500
PEDOT:PSS Puro (P.A)	0.765	11.50	55.42	4.89	26	984
PEDOT:PSS @NaCl 0,01 mg/ml	0.755 ± 0.020	13.21 ± 0.50	58.46 ± 3.00	5.83 ± 0.50	22 ± 3	2260 ± 500
PEDOT:PSS @NaCl 0,01 mg/ml (P.A)	0.772	13.17	59.00	6.03	21	15.10
PEDOT:PSS @NaCl 0,08 mg/ml	0.752 ± 0.100	11.41 ± 2.00	65.00 ± 4.00	5.58 ± 0.50	23 ± 10	3762 ± 500
PEDOT:PSS @NaCl 0,08 mg/ml (P.A)	0.757	11,49	65.44	5.70	22	2913
PEDOT:PSS @NaCl 0,10 mg/ml	0.724 ± 0.400	11.98 ± 4.00	49.31 ± 15.00	4.27 ± 3.00	28 ± 20	506 ± 2000
PEDOT:PSS @NaCl 0,10 mg/ml (P.A)	0.723	11.91	51.79	4.64	27	523

Após as análises estruturais e ópticas, buscou-se investigar como a dopagem com NaCl influencia o comportamento dos dispositivos durante a operação sob iluminação contínua. Esse fenômeno, conhecido como *Light Soaking*, ocorre quando a exposição prolongada à luz induz modificações temporárias ou permanentes nas propriedades elétricas do dispositivo, podendo resultar tanto em melhorias quanto em degradação do desempenho. Assim, a figura 4.12 mostra o PEDOT:PSS puro sob operação em um intervalo de 5 minutos.

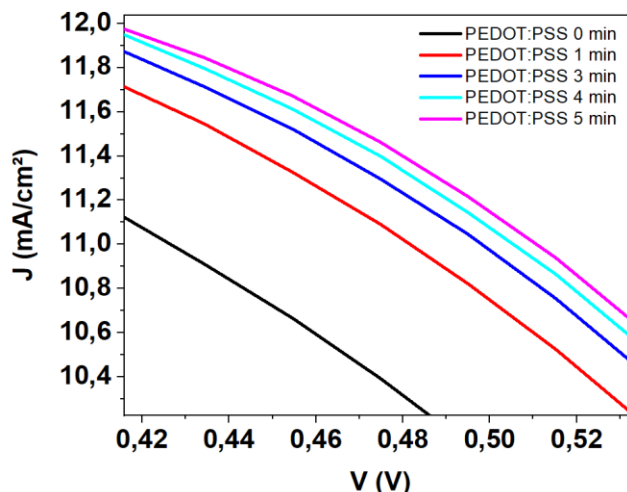


Figura 4.12: Curva J-V durante iluminação no PEDOT:PSS puro.

Percebe-se que ao passar o tempo, sob iluminação o PEDOT:PSS apresenta melhoras em seus parâmetros elétricos, melhorando consideravelmente sua densidade de corrente, conforme já era esperado. Para esse teste, foi selecionada a amostra com concentração de 0,01 mg/mL de NaCl, que, nas etapas anteriores, apresentou os melhores resultados em termos de eficiência e organização morfológica. O objetivo foi avaliar se a exposição à luz seria capaz de promover algum tipo de reorganização molecular, passivação de defeitos ou melhora momentânea nos parâmetros elétricos. As curvas J-V obtidas ao longo dos diferentes tempos de exposição estão representadas na Figura 4.13.

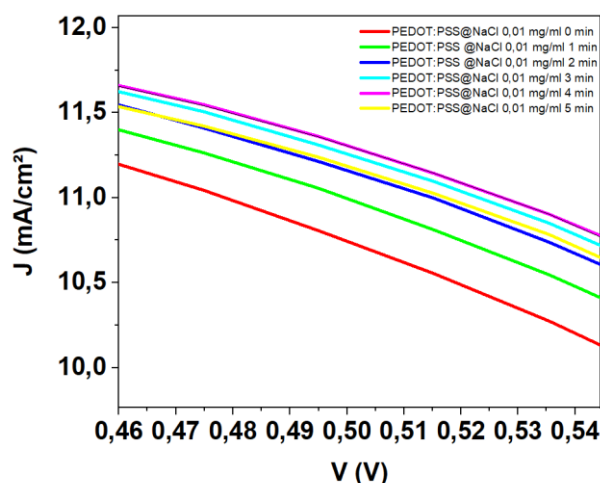


Figura 4.13: Curva J-V da amostra de 0,01 mg/ml durante operação sob luz.

As curvas de corrente versus tensão (J-V), obtidas após diferentes tempos de exposição à luz (de 0 a 5 minutos), demonstram mudanças significativas no comportamento elétrico do

dispositivo. Logo nos primeiros minutos de iluminação, observa-se um aumento perceptível na densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), especialmente nas regiões de maior tensão. Esse aumento sugere que a luz provoca uma redução nas barreiras internas ao transporte de carga, possivelmente devido à reorganização local das cadeias poliméricas.

Outro efeito observado é uma melhora na inclinação da curva na região linear, indicando uma redução na resistência série (R_s) durante os primeiros minutos de exposição. Esse comportamento pode estar associado à diminuição das armadilhas de carga (traps) que, anteriormente, comprometiam a mobilidade de portadores. A literatura reporta que a exposição à luz pode induzir rearranjos moleculares transitórios, além de promover a redistribuição de íons residuais, como os próprios íons Na^+ , que podem se deslocar e ocupar posições mais favoráveis, minimizando potenciais barreiras internas [76] [77] [78].

Entretanto, é importante destacar que o efeito da luz não impacta de forma homogênea todos os parâmetros do dispositivo. Enquanto a densidade de corrente (J_{sc}) e, em menor grau, o fator de preenchimento (FF) apresentam melhorias durante os primeiros minutos de exposição, a tensão de circuito aberto (V_{oc}) não sofre alterações tão significativas. Esse comportamento indica que o Light Soaking atua principalmente na melhoria do transporte de cargas e na redução das perdas resistivas, mas tem efeito limitado sobre os processos relacionados ao alinhamento de níveis de energia e à supressão de recombinação bimolecular, que impactam diretamente a V_{oc} . Podemos perceber isso ao ajustar a escala, da qual os valores continuam a convergir, sendo demonstrado na figura 4.14.

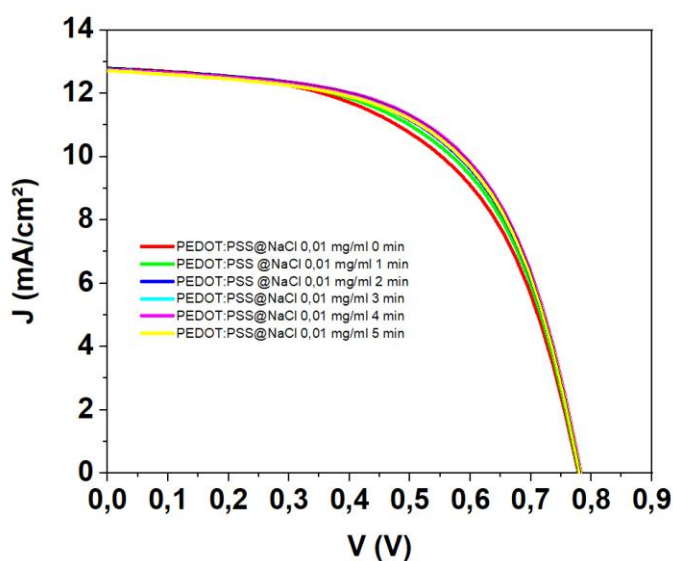


Figura 4.14: Comportamento geral da curva durante todo o intervalo, demonstrando a convergência.

Ao analisar o comportamento após 4 e 5 minutos de exposição, percebe-se uma tendência à estabilização dos parâmetros elétricos, sugerindo que a reorganização induzida pela luz atinge um ponto de saturação. Isso significa que os mecanismos físicos ativados pela iluminação têm efeito máximo em tempos curtos e que, além desse ponto, não ocorrem mais melhorias significativas. Isso é consistente com o que é reportado na literatura, onde o Light Soaking é frequentemente descrito como um efeito rápido e reversível em muitos sistemas orgânicos.

5. CONCLUSÃO

À luz das evidências apresentadas, infere-se que a modificação do polímero condutor PEDOT:PSS por meio da dopagem com distintas concentrações de cloreto de sódio (NaCl) configura uma abordagem eficaz e racional para a otimização do desempenho de células solares orgânicas flexíveis. Os resultados experimentais demonstraram que a incorporação controlada de NaCl induz modificações substanciais nas propriedades elétricas, ópticas e morfológicas do material, resultando em avanços significativos nos parâmetros fotovoltaicos, notadamente na densidade de corrente de curto-circuito, no fator de preenchimento e na eficiência de conversão de potência. Tais melhorias refletem uma clara correlação entre o grau de dopagem e a organização estrutural do filme condutor.

Portanto, evidencia-se que concentrações intermediárias de NaCl favorecem uma reorganização supramolecular do PEDOT:PSS, promovendo a segregação de fases entre as cadeias poliméricas condutoras (PEDOT) e isolantes (PSS), com consequente aumento da condutividade elétrica e aprimoramento da interface com a camada ativa. Em contraste, dopagens excessivas induzem desordem morfológica, elevação da rugosidade superficial e formação de domínios heterogêneos, os quais comprometem a continuidade do transporte de carga e, portanto, deterioram o desempenho fotovoltaico dos dispositivos.

Adicionalmente, foi identificado o efeito de light soaking que parte das desordens estruturais e dos estados eletrônicos metaestáveis gerados pela dopagem podem ser parcialmente suprimidos ou reconfigurados durante a operação sob iluminação contínua. Este fenômeno evidencia a existência de processos dinâmicos de relaxação e reestruturação nas interfaces e nas camadas funcionais, cuja elucidação requer estudos complementares com técnicas *in situ* e operando sob condições reais de funcionamento.

Em última análise, os dados analisados permitem afirmar que essa investigação introduz uma rota de modificação de baixo custo, tecnicamente acessível e compatível com a

fabricação em larga escala de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, ao mesmo tempo em que oferece subsídios fundamentais para a engenharia de materiais e interfaces. Os achados aqui reportados contribuem de forma relevante para o avanço do conhecimento na área de eletrônica orgânica, fornecendo diretrizes tanto para o desenvolvimento de novos sistemas condutores quanto para a maximização da eficiência e da estabilidade operacional de dispositivos optoeletrônicos flexíveis.

6. TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos nesta pesquisa, ao demonstrar a influência da dopagem do PEDOT:PSS com diferentes concentrações de NaCl sobre suas propriedades físico-químicas e estruturais, oferecem uma base sólida para investigações mais amplas voltadas à otimização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Dentre os desdobramentos promissores, destaca-se a aplicação desses conhecimentos no desenvolvimento de blendas ternárias, um arranjo que incorpora um terceiro componente à tradicional estrutura do heterojunção doadora/aceitora em células solares orgânicas.

As blendas ternárias têm se destacado como uma estratégia eficaz para ampliar a faixa de absorção espectral, facilitar o transporte de cargas e melhorar a morfologia da camada ativa, resultando em dispositivos com maiores eficiências de conversão e maior estabilidade operacional. Ao integrar um terceiro componente com função complementar, seja ele um segundo doador, um aceitador auxiliar ou mesmo um aditivo morfológico ou funcional, é possível otimizar simultaneamente propriedades eletrônicas, ópticas e estruturais do sistema ativo.

Dessa forma, futuros trabalhos poderão se beneficiar dos achados desta pesquisa ao aplicar o PEDOT:PSS dopado com NaCl como camada de transporte de buracos em dispositivos que utilizem blendas ternárias, investigando a sinergia entre os efeitos da dopagem e a complexidade estrutural da camada ativa. Adicionalmente, recomenda-se explorar diferentes arquiteturas de dispositivos (inversas, tandem, encapsuladas), analisar a estabilidade sob condições de operação prolongadas e realizar testes em ambientes simulando condições reais de uso, como exposição contínua à radiação solar, umidade e variações térmicas.

Outra perspectiva relevante consiste na avaliação de outros tipos de sais dopantes e a sua compatibilidade com sistemas ternários específicos, considerando aspectos como compatibilidade energética, miscibilidade e estabilidade ambiental. Por fim, a incorporação de técnicas de caracterização avançadas, como espectroscopia transiente, microscopia de varredura por força elétrica e análise de tempo de vida de portadores, poderá oferecer insights

adicionais sobre os mecanismos internos de transporte e recombinação em dispositivos com estruturas mais complexas.

7. REFERÊNCIAS

- [1] LUO, G.; REN, X.; ZHANG, S.; WE, H.; CHOY, W. C. H.; HE, Z.; CAO, Y. Recent Advances in Organic Photovoltaics: device structure and optical engineering optimization on the nanoscale. **Small**, v. 12, n. 12, p. 1547–1571, 9 fev. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/sml.201502775>. Acesso em: 02 jun. 2025.
- [2] LI, S.; LI, Z. X.; WAN, X.; CHEN, Y. S. Recent progress in flexible organic solar cells. **eScience**, v. 3, n. 1, fev. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.esci.2022.10.010>. Acesso em: 02 jun. 2025.
- [3] TAN, P.; CHEN, H.; WANG, H.; LAI, X.; ZHU, Y.; SHEN, X.; PU, M.; LAI, H.; ZHANG, S.; MA, W. Enhanced Performance and Stability of Q-PHJ Devices through Strategic Placement of Dimerized Acceptors. **Advanced Functional Materials**, [S.L.], v. 34, n. 1, 21 set. 2023. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.202305608>. Acesso em: 02 jun. 2025.
- [4] ZHANG, X.; ZHANG, H.; LI, Y.; ZAFAR, S.; YANG, S.; CHEN, J.; ZHOU, H.; ZHANG, Y. Recent Progress in Hole-Transporting Layers of Conventional Organic Solar Cells with p–i–n Structure. **Advanced Functional Materials**, [S.L.], v. 32, n. 44, 18 ago. 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.202205398>. Acesso em: 04 jun. 2025.
- [5] CAMERON, J.; SKABARA, P. J. The damaging effects of the acidity in PEDOT: pss on semiconductor device performance and solutions based on non-acidic alternatives. **Materials Horizons**, [S.L.], v. 7, n. 7, p. 1759-1772, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/c9mh01978b>. Acesso em: 10 jun. 2025.
- [6] WANG, Y.; JIA, S.; ZHANG, Z. PEDOT and PEDOT: pss thin-film electrodes. **Journal Of Materials Chemistry C**, [S.L.], v. 11, n. 31, p. 10435-10454, 2023. Royal Society of Chemistry (RSC). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/d3tc01579c>. Acesso em: 25 maio 2025.
- [7] SUN, K.; ZHANG, S.; LI, P.; XIA, Y.; ZHANG, X.; DU, D.; ISIKGOR, F. H.; OUYANG, J. Review on application of PEDOTs and PEDOT: pss in energy conversion and storage devices. **Journal Of Materials Science: Materials in Electronics**, [S.L.], v. 26, n. 7, p. 4438-4462, 5 mar. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-015-2895-5>. Acesso em: 24 maio 2025.
- [8] FAN, X.; STOTT, N. E.; ZENG, Jixi; LI, Y.; OUYANG, J.; CHU, L.; SONG, W. PEDOT: pss materials for optoelectronics, thermoelectrics, and flexible and stretchable electronics. **Journal Of Materials Chemistry A**, [S.L.], v. 11, n. 35, p. 18561-18591, 2023. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/d3ta03213b>. Acesso em: 20 maio 2025.
- [9] LI, Y.; PANG, Y.; WANG, L.; LI, Q.; LIU, B.; LI, J.; LIU, S.; ZHAO, Q. Boosting the Performance of PEDOT: pss based electronics via ionic liquids. **Advanced Materials**, [S.L.], v. 36, n. 13, p. 0-4, 17 jan. 2024. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.202310973>. Acesso em: 10 maio 2025.
- [10] HAN, W.; REN, G.; LIU, J.; LI, Z.; BAO, H.; LIU, C.; GUO, W. Recent Progress of Inverted Perovskite Solar Cells with a Modified PEDOT: pss hole transport layer. **Acs**

Applied Materials & Interfaces, [S.L.], v. 12, n. 44, p. 49297-49322, 22 out. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.0c13576>. Acesso em: 29 maio 2025.

[12] TU, S.; TIAN, T.; OECHSLE, A. L.; YIN, S.; JIANG, X.; CAO, W.; LI, N.; SCHEEL, M. A.; REB, L. K.; HOU, S. Improvement of the thermoelectric properties of PEDOT: PSS films via dmsO addition and dmsO/salt post-treatment resolved from a fundamental view. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 429, p. 132295, fev. 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2021.132295>. Acesso em: 29 maio 2025.

[13] KROBTHONG, S.; WONGRERKDEE, S.; WONGRERKDEE, S.; LOHAWET, Khathawut; KAEWPRAJAK, A.; KUMNORKAEW, P. Modification of PEDOT: PSS films using zn²⁺ additive for power conversion efficiency enhancement of organic solar cells. **Express Polymer Letters**, [S.L.], v. 17, n. 4, p. 449-456, 2023. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2023.32>. Acesso em: 14 abr. 2025.

[14] SPANNINGA, S. A.; MARTIN, D. C.; CHEN, Z. X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Counterion Incorporation in Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) 2: Polyanion Effect, Toluenesulfonate, and Small Anions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 35, p. 14992–14997, 17 ago. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/JP811282F>. Acesso em 04 maio 2025.

[15] XU, S.; GENG, R.; LIU, X.; LI, H.; ZHOU, X.; ZHU, W.; SONG, X. Diphosphonic acid-modified PEDOT:PSS for enhanced stability and efficiency in organic solar cells: Achieving 19.5% PCE through PSS erosion mitigation and interface Optimization. **Chemical Engineering Journal**, p. 161453–161453. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.161453>. Acesso em: 04 maio 2025.

[16] YANG, Y.; YAO, Y.; LI, Y.; ZHAO, X.; CHENG, W.; CHEN, B.; CHEN, J.; LI, P.; TANG, X.; Application of arginine-doped PEDOT:PSS as a hole transfer layer in perovskite solar cells. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 11, n. 40, p. 13814–13823, 1 jan. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D3TC02466K>. Acesso em: 04 maio 2025.

[17] SHARMA, V.; KUNDRA ARORA, E.; JAISON, M.; VASHIST, T.; JAGTAP, S.; ADHIKARI, A.; PATEL, R. Tuning the Work Function and Properties of the Conducting Polymer PEDOT:PSS for Enhancing Optoelectronic Device Performance of Solar Cells and Organic Light Emitting Diodes. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, v. 64, n. 7, p. 1019–1045. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/25740881.2024.2449006> . Acesso em: 04 maio 2025.

[18] ZHOU, X.; HU, M.; LIU, C.; ZHANG, L.; ZHONG, X.; LI, X.; TIAN, Y.; CHENG, G.; XU, B.. Synergistic effects of multiple functional ionic liquid-treated PEDOT:PSS and less-ion-defects S-acetylthiocholine chloride-passivated perovskite surface enabling stable and hysteresis-free inverted perovskite solar cells with conversion efficiency over 20%. **Nano Energy**, v. 63, p. 103866–103866, 1 set. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.103866>. Acesso em: 04 maio 2025.

[19] LI, J.; MEDOZA, T. E. S.; KUNDMANN, A.; OSTERLOH, E. S.. Effect of ZnO and PEDOT:PSS charge selective layers on photovoltage of cuprous oxide (Cu₂O) heterojunction solar cells. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 8, n. 11, p. 2494–2503, 1 jan. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D4SE00416G>. Acesso em: 05 maio 2025.

- [20] ATKINS, Peter W.; PAULA, Julio. **Química física**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos, 2006. 1053 p.
- [21] CALLISTER JR., William D.; RETHWISCH, David G. **Ciências e engenharia de materiais: uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora, 2016. 912 p.
- [22] BRUICE, Paula Yurkanis. **Química orgânica: volume 1**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. 704 p.
- [23] McMURRY, John E. **Química orgânica : volume 1**. Tradução da 7. ed. norte-americana. 1. reimpr. São Paulo: Cengage Learning Nacional, 2011. 688 p.
- [24] KITTEL, Charles. **Introdução à física do estado sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos, 2006. 578 p.
- [25] VALVERDE, R. P.; MORAIS, A. C. M. de; CAIXETA, L. R.; CARNEIRO, G. T. Viabilidade no tratamento de efluente industrial através da utilização de reagente de Fenton e fotocatalise heterogênea. **REEC – Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, [S.l.], v. 11, n. 1, p. 35-45, 2016. Disponível em: <https://revistas.ufg.br/reec/article/download/34861/pdf/166278>. Acesso em: 27 maio 2025.
- [26] LI, G.; ZHU, R.; YANG, Y. Polymer solar cells. **Nature Photonics**, [S. l.], v. 6, p. 153–161, 2012 Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2012.11> . Acesso em: 27 maio 2025
- [27] KALOWEKAMO, J.; BAKER, E. Estimating the manufacturing cost of purely organic solar cells. **Solar Energy**, v. 83, n. 8, p. 1224–1231, ago. 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2009.02.003> . Acesso em: 27 maio 2025.
- [28] KAUSAR, A.; AHMAD, I; MAAZA, M.; EISA, M. H.; BOCCHETTA, P. Polymer/Fullerene Nanocomposite for Optoelectronics—Moving toward Green Technology. **Journal of Composites Science**, v. 6, n. 12, p. 393, 1 dez. 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3390/jcs6120393> . Acesso em: 27 maio 2025.
- [29] LAI, Y.; CHENG, Y.-J.; HSU, C.-S. Applications of functional fullerene materials in polymer solar cells. **Energy and Environmental Science**, v. 7, n. 6, p. 1866–1866, 1 jan. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C3EE43080D> . Acesso em: 27 maio 2025.
- [30] YOU, Jingbi; DOU, Letian; HONG, Ziruo; LI, Gang; YANG, Yang. Recent trends in polymer tandem solar cells research. **Progress In Polymer Science**, [S.L.], v. 38, n. 12, p. 1909-1928, dez. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.04.005> . Acesso em: 27 maio 2025.
- [31] BRABEC, C. J.; GOURISANKER, S.; HALLS, J. J. M., LAIRD, D.; JIA, S.; WILLIAMS, S. Polymer–fullerene bulk-heterojunction solar cells. **Advanced Materials**, v. 22, n. 34, p. 3839–3856, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.200903697> . Acesso em 27 maio 2025.

- [32] **POPE, M.; SWENBERG, C. E.** *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. 2. ed. New York: Oxford University Press, 1999.
- [33] LI, Y. Molecular Design of Photovoltaic Materials for Polymer Solar Cells: Toward Suitable Electronic Energy Levels and Broad Absorption. **Accounts of Chemical Research**, v. 45, n. 5, p. 723–733, 30 jan. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ar2002446> . Acesso em 27 maio 2025.
- [34] ZHOU, H.; YANG, L.; YOU, W. Rationale design of high performance conjugated polymers for organic solar cells. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 11, p. 6709–6735, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ma201648t> . Acesso em: 27 maio 2025.
- [35] KREBS, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, n. 4, p. 394–412, 2009. [10.1016/j.solmat.2008.10.004](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.10.004)
- [36] CANEVAROLO, Sebastião V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. rev. e ampl. São Paulo: Artliber, 2006.
- [37] **REYNOLDS, John R.; THOMPSON, Barry C.; SKOTHEIM, Terje A., editores.** *Conjugated Polymers: Perspective, Theory, and New Materials*. 4. ed. Boca Raton: CRC Press – Taylor & Francis Group, 2019. 672 p. eBook publicado em 26 mar. 2019. DOI: 10.1201/b22235. ISBN 978-1-315-15952-2
- [38] LI, G.; SHROTRIYA, V.; HUANG, J.; YAO, Y.; MORIARTY, T.; EMERY, K. YANG, Y. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. **Nature Materials**, v. 4, n. 11, p. 864-868, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nmat1500>. Acesso em: 28 maio 2025.
- [39] HE, Z.; ZHONG, C.; SU, S.; XU, M.; WU, H.; CAO, Y.. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. **Nature Photonics**, v. 6, n. 9, p. 591-595, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.190> . Acesso em: 28 maio 2025.
- [40] ZHOU, H. et al. Polymer Homo-Tandem Solar Cells with Best Efficiency of 11.3%. **Advanced Materials**, v. 27, n. 10, p. 1767–1773, 21 jan. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201404220> . Acesso em 28 maio 2025.
- [41] LIN, Y.; ADILBEKOVA, B.; FIRDAUS, Y.; YENGEL, E.; FABER, H.; SAJJAD, M.; ZHENG, X.; YARALI, E.; SEITKHAN, A.; BAKR, O.M.; EL-LABBAN, A.; SCHWINGERSCHÖGL, U.; TUNG, V.; MCCULLOCH, I.; LAQUAI, F.; ANTHOPOULOS, T.D. 17% Efficient Organic Solar Cells Based on Liquid Exfoliated WS₂ as a Replacement for PEDOT:PSS. **Advanced Materials**, v. 31, n. 46, p. 1902965, 30 set. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201902965> . Acesso em: 28 maio 2025.
- [42] YAN, C.; BARLOW, S.; WANG, Z.; YAN, H.; JEN, A. K. Y.; MARDER, S. R.; ZHAN, S. Non-fullerene acceptors for organic solar cells. **Nature Reviews Materials**, v. 3, n. 3, 13 fev. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/natrevmats.2018.3>. Acesso em 07 maio 2025.

- [43] TAN, H.; YUAN, B.; SHAO Z.; DENG, W.; YU, J.; XIAO M.; WU, H.; ZHU, W. A simple-structure small-molecule acceptor enables over 18% efficiency ternary polymer solar cells with a broad composition tolerance. **Chemical Engineering Journal**, v. 445, p. 136691–136691, 30 abr. 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2022.136691>. Acesso em 07 maio 2025.
- [44] BRÉDAS, J. L.; NORTON, J. E.; CORNIL, J.; COROPCEANU, V. Molecular understanding of organic solar cells: The challenges. **Accounts of Chemical Research**, [S.l.], v. 42, n. 11, p. 1691–1699, 2009. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ar900099h>. Acesso em: 27 maio 2025.
- [45] O'KANE, Mary. **Exciton: an Introduction**. Disponível em: <https://www.ossila.com/pages/what-is-an-exciton>. Acesso em 28 de maio de 2025.
- [46] GIANNINI, S.; PENG, W. T.; CUPELLINI, L.; PADULA, D.; CAROF, A.; JOCHEN, B.; Exciton transport in molecular organic semiconductors boosted by Frenkel exciton surface hopping. **Nature Communications**, [S.l.], v. 13, n. 1, p. 1-9, 2022 Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41467-022-30308-5>. Acesso em: 27 maio 2025.
- [47] LOURENÇO JUNIOR, O. D.; RAMONI, M. C.; WOUK, L. C.; BAGNIS, D.; ROMAN, L.S. Células solares orgânicas, a energia que vem dos polímeros. **Revista Virtual de Química** 12 (2020), p. 583–597. Disponível em: <http://static.sites.s bq.org.br/rvq.s bq.org.br/pdf/v12n3a04.pdf>. Acesso em 07 maio 2025.
- [48] BRABEC, C. J. Organic photovoltaics: technology and market. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 83, n. 2-3, p. 273–292, jun. 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.02.030>. Acesso em: 07 maio 2025.
- [49] NAJAM, S.; KUMAR, B. Organic Solar Cell: Operating Principle, Performance Parameters, Structures and Its Advantages. Em: **2018 5th IEEE Uttar Pradesh Section International Conference598 on Electrical, Electronics and Computer Engineering (UPCON)**. IEEE. 2018:1–6.. Disponível em: <http://doi.org/10.1109/UPCON.2018.8597120>. Acesso em: 07 maio 2025.
- [50] YIN, X. SONG, Z.; LI, Z.; TANG, W. Toward ideal hole transport materials: a review on recent progress in dopant-free hole transport materials for fabricating efficient and stable perovskite solar cells. **Energy & Environmental Science**, v. 13, n. 11, p. 4057–4086, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D0EE02337J>. Acesso em: 12 maio 2025.
- [51] KIM, J. Y.; LEE, K.; COATES, N. E.; MOSES, D.; NGUYEN, T. Q.; DANTE, M.; HEEGER, A.J.. Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing. **Science**, v. 317, n. 5835, p. 222–225, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.1141711>. Acesso em: 12 maio 2025.
- [52] CRISPIN, X.; JAKOBSSON, F. L. E.; CRISPIN, A.; GRIM, P. C. M.; ANDERSSON, P.; VOLODIN, A.; HAESENDOCK, C. V.; AUWEARAER, M. V.; SALANECK, W. R.; BERGREEN, M. The origin of the high conductivity of PEDOT:PSS plastic electrodes. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 18, p. 4354–4360, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm061032>. Acesso em: 12 maio 2025.

[53] AERNOUTS, T.; VANLAEKE, P.; GEENS, W.; POORTMANS, J.; HEREMANS, P.; BORGHS, S.; MERTENS, R.; ANDRIESSEN, R.; LEENDERS, L. Printable anode and cathode layers for flexible organic solar cells. **Thin Solid Films**, v. 451–452, p. 22–25, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.038>. Acesso em: 12 maio 2025.

[54] OUYANG, J. “Secondary doping” methods to significantly enhance the conductivity of PEDOT:PSS for its application as transparent electrode of optoelectronic devices. **Displays**, v. 34, n. 5, p. 423–436, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.displa.2013.08.007>. Acesso em: 12 maio 2025.

[55] HOPPE, H.; SARICIFTCI, N. S. Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. **J. Mater. Chem.**, v. 16, n. 1, p. 45–61, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/B510618B>. Acesso em: 12 maio 2025.

[56] YOU, J.; DOU, L.; YOSHIMURA, K.; KATO, T.; OHYA, K.; MORIARTY, T.; EMERY, K.; CHEN, C.C.; GAO, J.; LI, G.; YANG, Y.. A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency. **Nature Communications**, v. 4, p. 1446, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/ncomms2411>. Acesso em: 24 maio 2025.

[57] YAN, P.; YANG, D.; WANG, H.; YANG, S.; GE, Z. Recent advances in dopant-free organic hole-transporting materials for efficient, stable and low-cost perovskite solar cells. **Materials Today Energy**. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D2EE01256A>. Acesso em: 15 maio 2025.

[58] XU, H.; YUANG, F.; ZHOU, D.; LIAO, X.; CHEN, L.; CHEN, Y. Hole transport layers for organic solar cells: recent progress and prospects. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 23, p. 11478–11492, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D0TA03511D>. Acesso em: 15 maio 2025.

[59] YAMAMOTO, Natasha Ariane Diniz. **Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume**. 2014. 133 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/36465>. Acesso em: 20 maio 2025.

[60] WOLFGANG, T. **Organic Solar Cells Theory, Experiment, and Device Simulation**. [s.l.] Cham Springer International Publishing, 2014.

[61] WÜRFEL, Peter. **Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts**. 1. ed. Weinheim; Berlin: Wiley-VCH, dez. 2004. XII, 186 p.

[62] REESE, M. O.; GEVORGYAN, S. A.; JØRGENSEN, M.; BUNDGAARD, E.; KURTZ, S. R.; GINLEY, D. S.; OLSON, D. C.; LLOYD, M. T.; MORVILLO, P.; KATZ, E. A.; ELSCHNER, A.; HAILLANT, O.; CURRIER, T. R.; SHROTRIYA, V.; HERMENAU, M.; RIEDE, M.; KIROV, K. R.; TRIMMEL, G.; RATH, T.; INGANAS, O.; ZHANG, F.; ANDERSSON, M.; TVINGSTEDT, K.; LIRA-CANTU, M.; LAIRD, D.; McGUINNESS, C.; GOWRISANKER, S.; PANNONE, M.; XIAO, M.; HAUCH, J.; STEIM, R.; DELONGCHAMP, D. M.; ROSCH, R.; HOPPE, H.; ESPINOSA, N.; URBINA, A.; YAMAN-UZUNOGLU, G.; BONEKAMP, J. B.; VAN BREEMEN, A. J. J. M.; GIROTTO, C.; VOROSHAZI, E.; KREBS, F. C. Consensus stability testing protocols for organic

photovoltaic materials and devices. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 95, n. 5, p. 1253–1267, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.01.036>. Acesso em: 01 jun. 2025.

[63] BRABEC, Christoph; DYAKONOV, Vladimir; SCHERF, Ullrich (eds.). **Organic Photovoltaics**. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.

[64] LUQUE, Antonio; HEGEDUS, Steven (eds.). **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. 2. ed. Chichester (West Sussex): John Wiley & Sons, 2011. 1 168 p.

[65] HU, Lin; SONG, Jiaying; YIN, Xinxing; SU, Zhen; LI, Zaifang. Research Progress on Polymer Solar Cells Based on PEDOT: PSS electrodes. **Polymers**, [S.L.], v. 12, n. 1, 7 jan. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3390/polym12010145>. Acesso em: 01 jun. 2025.

[66] ALAMER, F. A.; ALTHAGAFY, K.; ALSAMI, O.; ALDEIH, A.; ALOTAIB, H.; ALTHEBAIT, M.; ALGHAMDI, H.; ALOTIBI, N.; SAEDI, A.; ZABARMAWI, Y.; HAWSAWI, M.; ALNEFAIE, M.A. Review on PEDOT:PSS-Based Conductive Fabric. **ACS Omega**, v. 7, n. 40, p. 35371–35386, 30 set. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01834>. Acesso em: 2 jun. 2025.

[67] HERAEUS. **Clevios™ PH 1000 – Technical Data Sheet**. 2019. Disponível em: <https://www.heraeus-epurio.com/dam/jcr:27ca5b86-9b86-4fac-be12-6d857b77f694/clevios-ph-1000.pdf>. Acesso em: 21 maio 2025.

[68] ALKARSIFI, R.; ACKERMANN, J.; MARGEAT, O. Hole transport layers in organic solar cells: a review. **Journal of Metals Materials and Minerals**, v. 32, n. 4, p. 1–22, 26 dez. 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.55713/jmmm.v32i4.1549>. Acesso em: 16 jun. 2025.

[69] MAKULA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. **J. Phys. Chem. Lett.** 2018, 9, 23, 6814–6817. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>. Acesso em: 18 junho 2025.

[70] MARTINHO, J. M. G. Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível. **Revista Química**, Lisboa, v. 52, p. 44, 1994. Disponível em: <http://doi.org/10.52590/M3.P576.A3000622>. Acesso em: 20 maio 2025.

[71] FARIA, D. L. A.; AFONSO, M. C.; EDWARDS, H. G. M. Espectroscopia Raman: uma nova luz no estudo de bens culturais. **Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia**, São Paulo, n. 12, p. 249–267, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/issn.2448-1750.revmae.2002.109452>. Acesso em: 21 maio 2025.

[72] BERNARDES FILHO, R; MATTOSO, L.H.C. **Estudo de polímeros por microscopia de força atômica**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2003. 4 p. (Comunicado Técnico, 53). Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/28614/1/CT532003.pdf>. Acesso em: 21 maio 2025.

- [73] WANG, T.; PEARSON, A. J.; DUNBAR, A. D. F.; STANIEC, P. A.; WATTERS, D. C.; YI, H.; RYAN, A. J.; JONES, R. A. L.; IRAQI, A.; LIDZEY, D. G. Correlating Structure with Function in Thermally Annealed PCDTBT:PC70BM Photovoltaic Blends. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 7, p. 1399 - 1408, 6 fev. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adfm.201102510>. Acesso em: 03 jun. 2025.
- [74] WANG, T.; PEARSON, A. J.; LIDZEY, D. G.; JONES, R. A. L. Evolution of Structure, Optoelectronic Properties, and Device Performance of Polythiophene: fullerene solar cells during thermal annealing. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 8, p. 1383–1390, 4 mar. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adfm.201002300>. Acesso em: 03 jun. 2025.
- [75] VERPLOEGEN, E.; MONDAL, R.; BETTINGER, C.J.; SOK, S.; TONEY, M.F.; BAO, Z. Effects of Thermal Annealing Upon the Morphology of Polymer-Fullerene Blends. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 20, p. 3519–3529, 22 out. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adfm.201000975>. Acesso em: 03 jun.2025.
- [76] DUSZA, M.; STREK, W.; GRANEK, F. Significance of light-soaking effect in proper analysis of degradation dynamics of organic solar cells. **Journal of Photonics for Energy**, v. 6, n. 3, p. 035503 - 035503, 26 ago. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1117/1.JPE.6.035503>. Acesso em: 03 jun. 2025.
- [77] HAN, G.; WANG, X.; ZHANG, J.; ZHANG, G.; YANG, H.; HU, D.; SUN, D.; WU, X.; YE, Y.; CHEN, H.; GUO, T. Interface engineering with double-network dielectric structure for flexible organic thin film transistors. **Organic Electronics**, v. 52, p. 213–221, 5 nov. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.10.031>. Acesso em: 03 jun. 2025.
- [78] CAMERON, J.; SKABARA, P. J. The damaging effects of the acidity in PEDOT:PSS on semiconductor device performance and solutions based on non-acidic alternatives. **Materials Horizons**, v. 7, n. 7, p. 1759–1772, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C9MH01978B>. Acesso em: 03 jun. 2025.