



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 102016018491-6

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 102016018491-6

(22) Data do Depósito: 12/08/2016

(43) Data da Publicação Nacional: 27/02/2018

(51) Classificação Internacional: H01L 51/42; H01L 51/48; H01L 21/368; C01B 32/152; C08L 83/00.

(54) Título: PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE CAMADA ATIVA DE CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS, DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO ORGÂNICO PRODUZIDO PELO MESMO E SEU USO

(73) Titular: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO. CGC/CPF: 33663683000116. Endereço: AV. PEDRO CALMON, 550/2º ANDAR- CIDADE UNIVERSITÁRIA, RJ, BRASIL(BR), 21941-901; UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. CGC/CPF: 75095679000149. Endereço: RUA XV DE NOVEMBRO, 1299, CURITIBA, PR, BRASIL(BR), 80010-200

(72) Inventor: MARIA LUIZA ROCCO DUARTE PEREIRA; LUCIMARA STOLZ ROMAN; FABIO DE ALMEIDA RIBEIRO; YUNIER GARCIA BASABE; CLEBER FABIANO DO NASCIMENTO; MARLUS KOEHLER.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 12/08/2016, observadas as condições legais

Expedida em: 13/09/2022

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

**PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE CAMADA ATIVA DE CÉLULAS SOLARES
ORGÂNICAS, DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO ORGÂNICO PRODUZIDO PELO
MESMO E SEU USO**

Campo da Invenção

[001] A presente invenção trata de um processo de preparação de camada ativa de células solares orgânicas envolvendo a ancoragem química de moléculas de fulereno em uma matriz polimérica com formação de ligação silício-oxigênio através de tratamento térmico para fins de incrementar a eficiência de células solares construídas com estes componentes.

Fundamentos da Invenção

[002] O desempenho de células solares orgânicas depende criticamente de uma forte absorção de luz na faixa visível do espectro solar. Para sintonizar as propriedades fotovoltaicas da camada ativa, uma enorme variedade de copolímeros de baixo bandgap foi sintetizada, combinando diferentes grupos químicos ao longo da cadeia polimérica. Em particular, copolímeros com ponte de silício são materiais muito promissores para camadas ativas em células solares orgânicas. Quanto maiores os comprimentos da ligação C-Si, ligando os grupos alquila laterais à cadeia principal do polímero, as interações entre cadeias são modificadas drasticamente, levando a graus mais altos de cristalinidade. Este efeito permite uma melhor sobreposição entre cadeias, que melhora a performance fotovoltaica do filme. Por exemplo, um dispositivo com 5,4% de PCE (Power Conversion Efficiency) foi relatado usando o copolímero poli[2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-diil-2,5-tiofenodiil(9,9-dioctil-9H-9-silafluoren-2,7-diil)-2,5-tiofenodila] (PSiF-DBT). Além disso, a eficiência de dispositivos de heterojunção de volume (BHJ) é altamente dependente da morfologia do filme. Uma separação de

fases em nanoescala é desejada para garantir o melhor contato doador-aceitador, conduzindo a uma maior eficiência de dissociação do éxciton. Mesmo depois de alcançar essa morfologia ideal, a segregação de fases durante a vida útil do dispositivo pode comprometer a performance da célula solar. Uma estratégia elegante para contornar este problema é ligar o fulereno covalentemente à cadeia polimérica, utilizando uma cadeia de ligação não conjugada, construindo uma estrutura chamada de double-cable polymer. Cravino et al em A novel polythiophene with pendant fullerenes: Toward donor/acceptor double-cable polymers [Chemical Communications. 24(24): p. 2487-2488 (2000)] sintetizaram um novo bitiofeno com um fulereno substituído ligado ao bitiofeno e obtiveram a polimerização por via eletroquímica. Hummelen et al em Photoinduced Electron Transfer and Photovoltaic Devices of a Conjugated Polymer with Pendant Fullerenes [Journal of the American Chemical Society. 123: p. 6714-6715 (2001)] sintetizaram através de rotas químicas polímeros conjugados com fulerenos pendentes. A. Cravino e N. S. Sariciftci em Double-cable polymers for fullerene based organic optoelectronic applications [Journal of Materials Chemistry. 12: p. 1931–1943 (2002)] descrevem os desenvolvimentos mais recentes no design, na caracterização e na aplicação desta nova classe de materiais consistindo de fulerenos substituídos e pendurados em uma matriz polimérica. Zhan'ao Tan et al em Synthesis and Photovoltaic Properties of a Donor–Acceptor Double-Cable Polythiophene with High Content of C60 Pendant [Macromolecules. 40(6): p. 1868-1873 (2007)] sintetizaram um novo material doador-aceitador baseado em politiofeno e com alto teor de C60 pendurado. A rota sintética envolveu oito etapas e a eficiência de conversão máxima foi de 0,52%. Hiorns et al em Block copolymer strategies for solar cell technology [Journal of polymer science: part B -

polymer physics. 49(16): p. 1131-1156 (2011)] apresentam a síntese de diversos copolímeros com fulereno pendurado.

[003] Ainda assim, a fabricação de células solares altamente eficientes baseadas em double-cable polymer permanece um problema desafiador; apesar das estruturas já relatadas na literatura, existem problemas relacionados à processabilidade desses sistemas assim como sua fração de carga com fulerenos. Além disso, todos os dispositivos construídos usando essa abordagem possuem um PCE muito baixo, menor que 1%, devido a baixas magnitudes da densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) e baixos valores do fator de preenchimento (FF, Fill Factor) (menor que 30%). Isto é uma indicação que algumas perdas no processo, principalmente por recombinação geminada de pares elétron-buraco, estão limitando a conversão de energia neste tipo de heterojunções nanoestruturadas. Aqui, relatamos dispositivos de heterojunção de volume usando PSiF-DBT como material doador e [6,6]fenil-C71-butirato de metila (PC71BM) como aceitador de elétrons processado em atmosfera ambiente. Estes dispositivos mostraram uma melhora considerável em sua resposta fotovoltaica após tratamento térmico, com um PCE de 2,5%. Utilizando técnicas espectroscópicas, demonstramos que esta melhora está associada com a ancoragem de moléculas de PC71BM no silício ligado em ponte na cadeia polimérica. Devido à fraca força de ligação da ligação Si-C entre o átomo de Si e a cadeia lateral não conjugada, o tratamento térmico é eficaz para quebrar ligações Si-C e promover a conexão de PC71BM através da formação de uma ligação entre silício e o oxigênio presente no grupo éster do PC71BM.

[004] Além disso, vale mencionar que a natureza instável dos materiais orgânicos conduz à fabricação de células solares de heterojunção de volume em uma câmara seca de atmosfera

controlada. O principal motivo por trás desse método é a necessidade de alcançar eficiência de conversão alta, a fim de demonstrar a viabilidade de células orgânicas fotovoltaicas como uma fonte alternativa de energia renovável. Agora que essa meta foi alcançada com eficiência de 10,8% para dispositivos de área pequena, o campo de células solares orgânicas encontra a tarefa hercúlea de fabricar dispositivos de grande área a baixo custo, utilizando um processo em massa de alto rendimento. Tal mudança na metodologia tem sido difícil de alcançar. Neste contexto, nossos resultados abrem a possibilidade de um tratamento posterior à deposição sob atmosfera não controlada para desenvolver estruturas double-cable de alta eficiência para aplicações fotovoltaicas. Para comprovar este processo foram utilizadas técnicas espectroscópicas de fotoemissão (XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy), de fotoabsorção (NEXAFS – Near-edge X-ray Absorption Fine Structure) e de infravermelho (ATR-IR - Attenuation Total Reflection Infrared) bem como morfológicas (AFM – Atomic Force Microscopy) e levantadas as curvas características J-V.

Breve Descrição das Figuras

[005] As figuras em anexo servirão para proporcionar um melhor entendimento sobre o processo de preparação de camada ativa de células solares orgânicas envolvendo a ancoragem química de moléculas de fulereno através de técnicas espectroscópicas e simulações do espectro de infra-vermelho. A resposta do dispositivo para as amostras não-tratada e tratadas termicamente a 100 e 200°C também são apresentadas juntamente com a morfologia obtida para cada temperatura.

[006] A Figura 1 ilustra o espectro de XPS de alta resolução em emissão normal para Si 2p (esquerda) e O 1s (direita) para filmes não-tratados e tratados termicamente a 100 e 200 °C: a) PSiF:PC71BM não-

tratado, b) PSiF:PC71BM-100 e c) PSiF:PC71BM-200. Na parte inferior desta figura, é mostrado um esquema para a formação da ligação Si-O proposta. O procedimento de deconvolução dos espectros para Si 2p incluiu duas contribuições: uma devido à ligação Si-C em 100,3 eV e a outra à ligação O-Si-C em 102,5 eV. É possível observar que o sinal de O-Si-C fica mais intenso em relação ao sinal de Si-C depois do tratamento térmico. Este resultado sugere que este tratamento é capaz de quebrar as ligações Si-C e induzir a formação de ligações Si-O. A intensidade do sinal do O 1s (1) diminui com o aumento da temperatura do tratamento térmico, enquanto o sinal atribuído ao O 1s (2) continua o mesmo. Este último resultado é uma indicação que a ligação C-O envolvendo o oxigênio (1) se torna mais fraca com o tratamento térmico e que este oxigênio tende a formar concomitantemente uma ligação Si-O que liga o polímero ao PC71BM. Com a formação da ligação Si-O dois radicais alquila (um octil proveniente da cadeia PSiF-DBT e um metil da molécula de PC71BM) são produzidos, como mostrado no esquema inferior da Figura 1.

[007] A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** ilustra espectros de XPS em alta resolução de Si 2p, medidos em ângulos normais e rasantes para filmes não-tratados e tratados termicamente: a) PSiF:PC71BM não-tratado, b) PSiF:PC71BM-100 e c) filmes de PSiF:PC71BM-200. O ângulo θ é medido entre a normal à superfície e o eixo do analisador de energia de elétrons. A subtração do background foi feita usando a função Shirley. A análise quantitativa mostra que o (Si-O)"/bulk"/volume é maior que 75% para os filmes tratados termicamente. Este resultado indica que a ligação Si-O é formada principalmente no "bulk"/volume e não na superfície do filme. Conseqüentemente, a ligação Si-O detectada em nossas medidas é devido à interação química do polímero com o fulereno (PC71BM), como retratado no

esquema da Figura 1. O aumento da temperatura enfraquece as ligações entre Si e C do C₈H₁₇ seguido pela formação concomitante de ligações entre Si e o oxigênio 1 do fulereno.

[008] A Figura 3 ilustra espectros de NEXAFS na borda do Si 1s para filmes não-tratados e tratados termicamente a 100°C e 200°C. O filme não-tratado refere-se a filmes finos que não foram submetidos ao tratamento térmico após deposição, mas aquecidos quando em solução. O resultado da análise de NEXAFS mostra uma clara diferença entre as intensidades relativas das duas transições (em 1843,2 e 1845,1 eV) após tratamento térmico. A intensidade da transição de Si-O aumenta significativamente após tratamento térmico na temperatura de 200°C. Este resultado está em concordância com os resultados de XPS.

[009] A Figura 4 mostra em (a) uma comparação entre espectros de ATR-IR para filmes de PSiF-DBT:PC71BM tratado termicamente a 200°C, filmes de PSiF-DBT tratados a 200°C e a simulação do espectro de infravermelho da estrutura do PSiF-DBT:PC71BM. Em (b), são apresentados os espectros de ATR-IR do PSiF-DBT:PC71BM não tratado, PSiF-DBT:PC71BM-100 e PSiF-DBT:PC71BM-200. As regiões sombreadas indicam a faixa do espectro característica da ligação Si-O. A estrutura do fulereno ancorado à cadeia principal do polímero é mostrada em c).

[0010] A Figura 5 ilustra em (a) as curvas características J-V obtidas de dispositivos de heterojunção de volume sob iluminação AM1.5 de 100 mW/cm². Em (b), é apresentada uma tabela com as características fotovoltaicas e em (c) imagens de AFM de filmes de PSiF-DBT:PC71BM. A ligação química entre o fulereno e o polímero melhora a superfície de contato do doador e do receptor. Como consequência, a taxa de dissociação do excíton melhora, resultando em mais portadores de

carga livre que aumenta J_{sc} . As perdas reduzidas também aumentam o V_{oc} de 0,48 V para 0,57 V e o fator de preenchimento (FF, Fill Factor) alcança 47%. Há então um impressionante aumento do PCE, de 0,82% a 2,53%, que é uma eficiência muito alta comparada ao desempenho de outros dispositivos usando estruturas de polímeros de fulereno ancorados.

Descrição Detalhada da Invenção

[0011]A invenção trata de um processo de preparação de camada ativa de células solares orgânicas capaz de induzir a ancoragem de fulereno em uma matriz polimérica contendo átomos de silício por tratamento térmico. Os filmes foram fabricados a partir de uma solução de 11mg/mL em o-diclorobenzeno (podendo ser xileno ou triclorobenzeno) de PSiF-DBT:PC71BM, mas também podendo ser PSiF-DBT:PC61BM, com proporção em massa de 1:3, mas que também pode se usar outras razões de mistura como 1:1 ou 1:2, preparada em atmosfera de nitrogênio inerte, agitada e aquecida a 40°C por 12h. Após misturado, o filme foi depositado por spin-coating em um substrato de vidro/ITO previamente limpo e submetido a tratamento térmico entre 100°C e 200°C em vácuo por um período de 10 a 15 minutos. Outros métodos de deposição também podem ser empregados, como blade coating e inkjet printing de filmes sobre substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS ou outros substratos, como vidro/FTO/PEDOT:PSS. Todos os passos depois do preparo da solução foram feitos fora da câmara seca, em atmosfera ambiente. Para fabricação de dispositivos usando esta camada ativa preparada pelo processo acima mencionado, os mesmos parâmetros foram usados. Antes da deposição da camada ativa sobre o substrato, um tratamento com metanol foi feito em substrato de vidro/ITO previamente limpo para melhorar a molhabilidade. Depois deste tratamento, uma camada de PEDOT:PSS

foi depositada por spin-coating com espessura de 40 nm e submetida a tratamento térmico a 120°C por 15 minutos. Em seguida, a camada ativa foi depositada como descrito acima e os filmes foram submetidos a tratamento térmico usando as mesmas temperaturas e condições citadas anteriormente. Para completar os dispositivos Ca (30 nm) e Al (70 nm) foram evaporados em uma pressão de 4×10^{-6} mbar. A caracterização fotovoltaica foi feita com um picoamperímetro e um monocromador/espectrômetro. A simulação solar foi feita utilizando um filtro air mass (AM1.5) com capacidade de iluminação de 100 mW/cm² de uma lâmpada de xenônio de 150 W. A morfologia da superfície do filme de PSiF-DBT:PC71BM, mas também podendo ser PSiF-DBT:PC61BM, foi sondada em um microscópio de força atômica (AFM) em modo dinâmico usando uma ponta de silicone com raio de curvatura de 10, frequência de ressonância de 204-497 kHz, e uma constante de força de 10-130 N/m. As células solares construídas com filmes finos fabricados seguindo esta estratégia demonstraram um aumento significativo em seu rendimento, 300%.

[0012]Caracterização da camada ativa resultante do processo de preparação com ancoragem química do fulereno através de tratamento térmico.

EXEMPLO 1 – TÉCNICA DE XPS

[0013]Os espectros de XPS foram adquiridos utilizando o espectrômetro equipado com um analisador de energia de elétrons hemisférico e estão mostrados nas Figuras 1 e 2. Um canhão de elétrons de baixa energia e íons Ar⁺ foram usados durante todas as medidas para prevenir o carregamento da superfície. Para as medidas de XPS, foi utilizada uma fonte monocromática de Al K α (energia de excitação $h\nu = 1486,6$ eV) com o tamanho do spot de raios-X de 650 μ m. O analisador de energia de elétrons foi operado com energia de

passagem constante de 25 eV e 40 eV para espectros de alta resolução e de varredura completa, respectivamente.

[0014]O software do espectrômetro foi usado para obter e processar o espectro XPS. Uma combinação linear de linhas Gaussianas e Lorentzianas foi selecionada para o fitting dos espectros, enquanto uma função Shirley foi usada para correção do background. Para todos os espectros, a calibração da energia de ligação foi feita usando o pico de Au (4f_{5/2}) em 84,0 eV. A mesma largura à meia altura (FWHM) foi usada para os dubletos do silício 2p, e a intensidade de 2p_{3/2} e 2p_{1/2} foi restrita a $I(2p_{3/2})=2*I(2p_{1/2})$. A diferença de energia de ligação entre 2p_{3/2} e 2p_{1/2} foi ajustada para 0,62 eV.

EXEMPLO 2: TÉCNICA DE FOTOABSORÇÃO

[0015]Espectros de fotoabsorção (Near-edge X-ray absorption fine structure - NEXAFS) foram medidos usando um monocromador de cristal duplo de InSb(111) para cobrir a borda K de silício, como mostra a Figura 3. Estes espectros foram coletados no modo de rendimento total de elétrons simultaneamente com um monitor de fluxo de fótons (tela de ouro). Os dados finais foram normalizados por este espectro de fluxo de fótons para corrigir as flutuações na intensidade do feixe. A calibração em energia foi feita usando a transição 1s→3p de uma bolacha de silício.

EXEMPLO 3: TÉCNICA DE INFRAVERMELHO

[0016]Espectros de infravermelho de reflexão total atenuada foram obtidos para filmes de PSiF-DBT e PSiF-DBT:PC71BM depositados em um substrato de plástico flexível, usando um espectrômetro com resolução de 4 cm⁻¹. Estes espectros são mostrados na Figura 4.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de preparação de camada ativa de células solares orgânicas **caracterizado** por ancoragem química de moléculas de fulereno modificado em uma matriz polimérica com formação de ligação silício-oxigênio através de tratamento térmico seguindo as seguintes etapas:
 - a) preparação dos filmes a partir de uma solução de 11 mg/mL de o-diclorobenzeno de PSiF-DBT e PC71BM com proporção em massa de 1:3, em atmosfera de nitrogênio inerte com agitação e aquecimento a 40°C no intervalo de 12-15h;
 - b) deposição do filme, após misturado, por spin-coating em um substrato de vidro/ITO/PEDOT:PSS previamente limpo;
 - c) realização de tratamento térmico no intervalo de temperatura de 100 a 200°C em vácuo por um período de 10 a 15 minutos.
2. Processo de preparação de camada ativa de células solares orgânicas de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por utilizar moléculas de fulereno modificada, podendo ser o PC71BM, mas também o PC61BM.
3. Processo de preparação de camada ativa de células solares orgânicas de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por utilizar uma matriz polimérica contendo a unidade de silafluoreno ou outra unidade que contenha o átomo de silício em sua cadeia.
4. Processo de preparação de camada ativa de células solares orgânicas de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por utilizar tratamento térmico cobrindo um intervalo de temperatura de 100 a 200 °C.
5. Processo de preparação de camada ativa de células solares orgânicas de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por

utilizar solventes como tolueno, xileno, clorobenzeno, ou triclorobenzeno.

6. Processo de preparação de camada ativa de células solares orgânicas de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por utilizar uma mistura de 1:3 de polímero e fulereno, mas que também pode usar outras razões de mistura como 1:1 ou 1:2.
7. Processo de preparação de camada ativa de células solares orgânicas de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por realizar deposição do filme por spin-coating, mas podendo ser utilizado outros métodos de deposição como blade coating e inkjet printing de filmes sobre substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS ou outros substratos, como vidro/FTO/PEDOT:PSS.
8. Dispositivo fotovoltaico orgânico **caracterizado** por ser produzido pelo processo descrito em qualquer uma das reivindicações anteriores.
9. Uso do dispositivo fotovoltaico orgânico, conforme definido na reivindicação 8, **caracterizado** por ser como um sensor para monitorar a presença de ligações químicas de moléculas de fulereno com polímeros contendo silafluoreno para diferentes temperaturas de tratamento térmico.

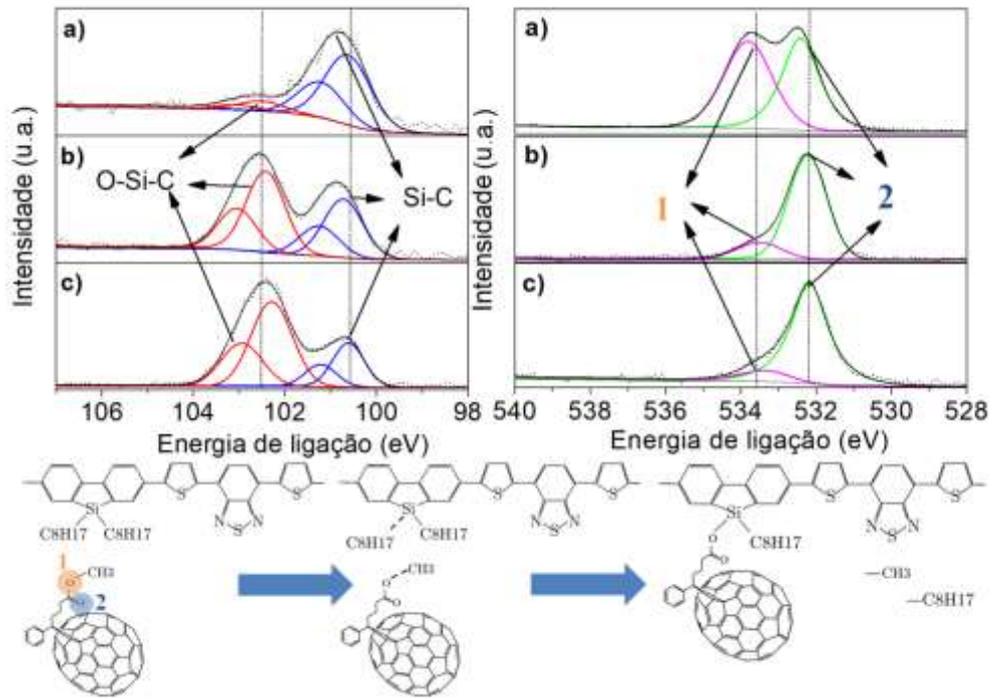


Figura 1

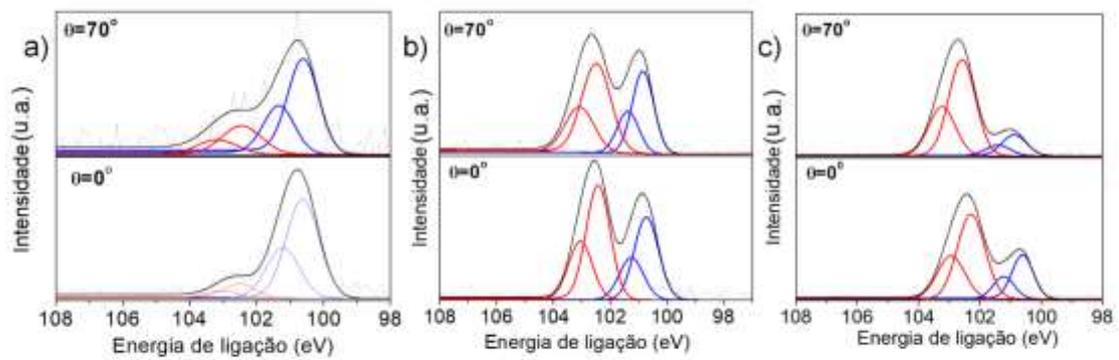


Figura 2

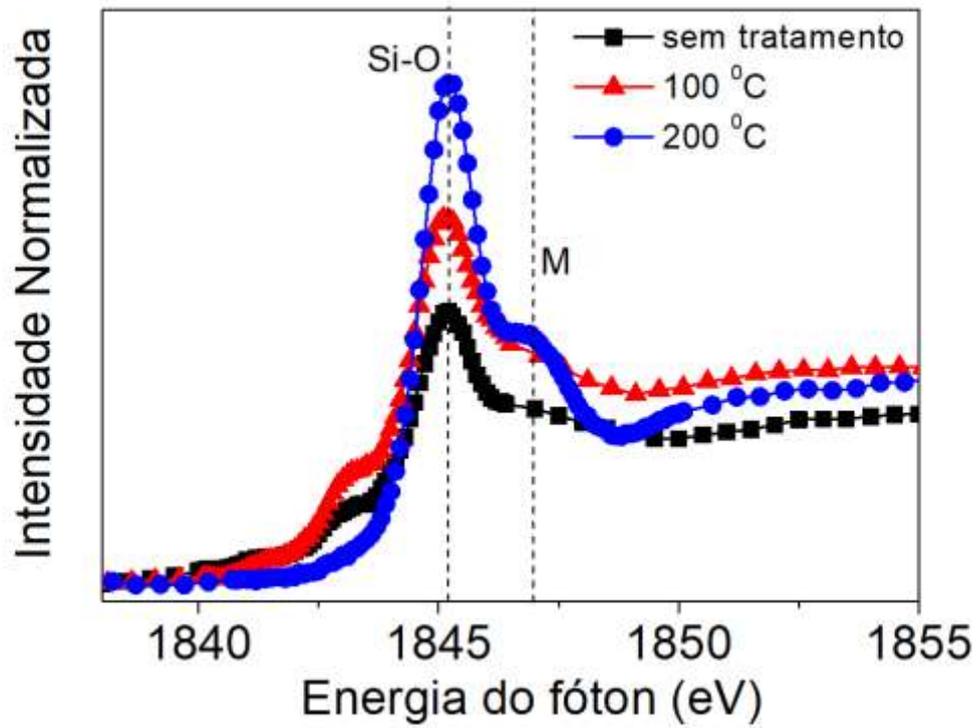


Figura 3

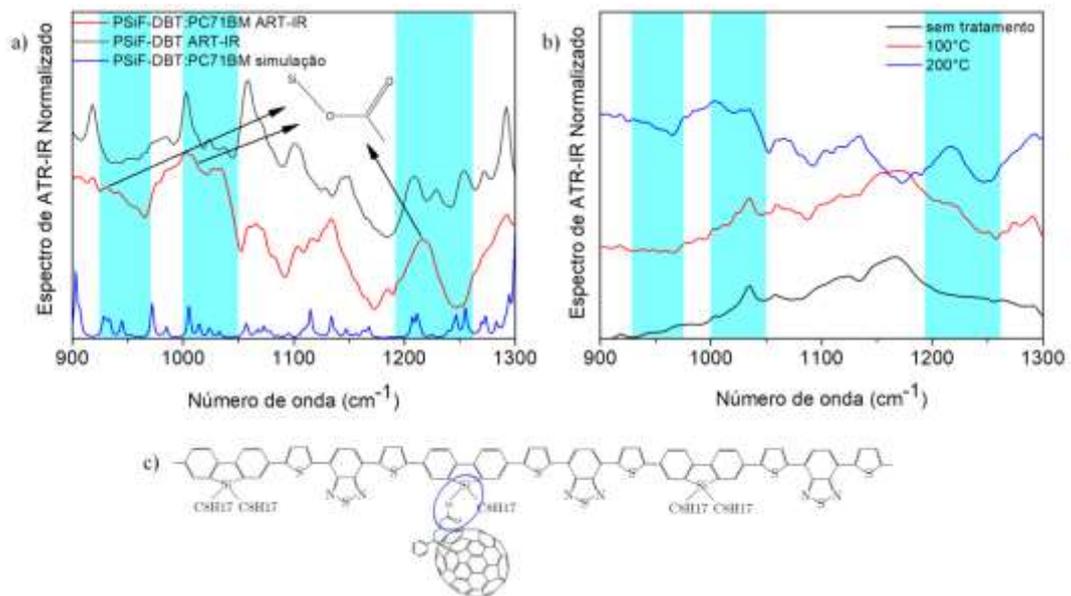


Figura 4

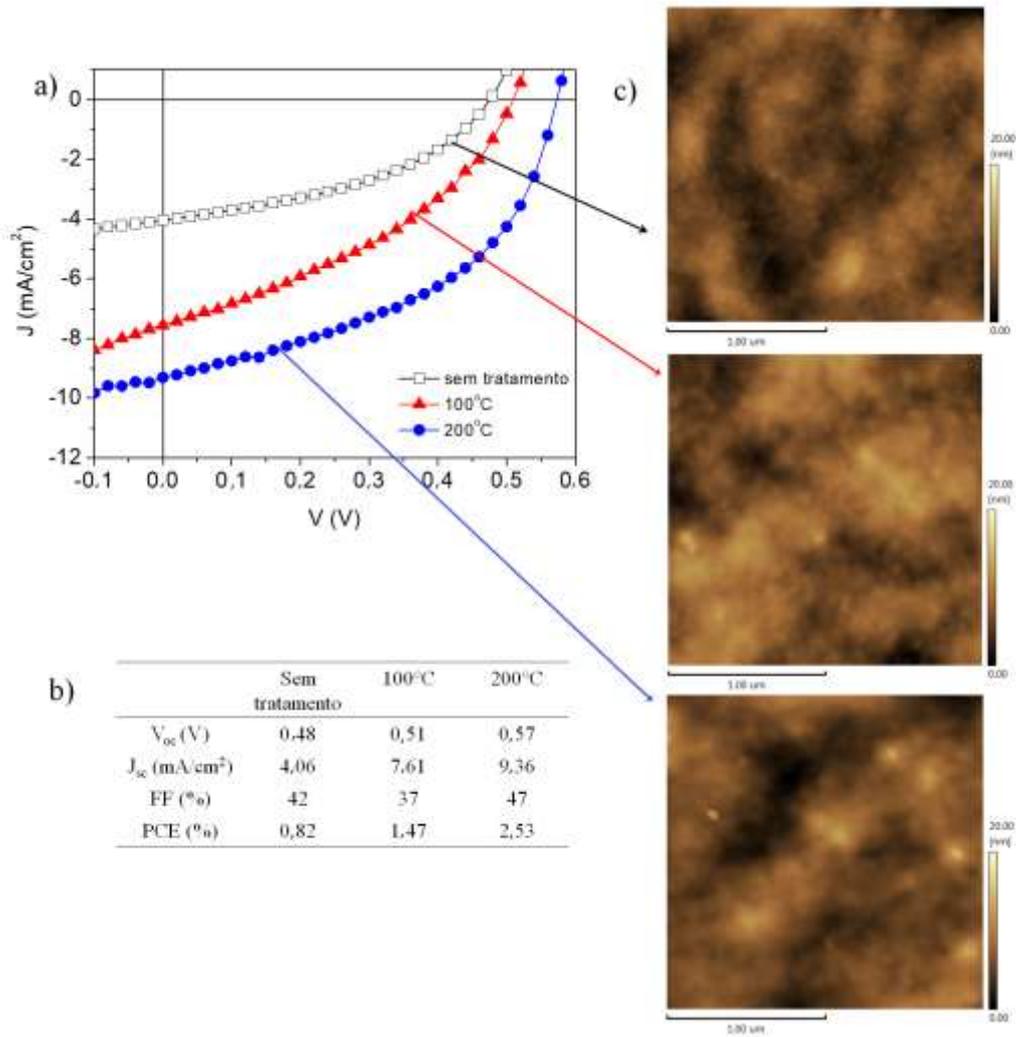


Figura 5