UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

Idomeneu Gomes de Souza Filho

Diodos e Dispositivos Fotovoltaicos Flexíveis

São Carlos

2019

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

Idomeneu Gomes de Souza Filho

Diodos e Dispositivos Fotovoltaicos Flexíveis

Versão Corrigida

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade
de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em
Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento,
Caracterização e Aplicação de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

São Carlos

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues
Fontes da EESC/USP

S729d Souza Filho, Idomeneu Gomes de
Diodos e dispositivos fotovoltaicos flexíveis / Idomeneu Gomes de Souza Filho; orientador Roberto Mendonça Faria. -- São Carlos, 2019.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2019.

1. Células solares orgânicas flexíveis de heterojunção de volume (BHJ). 2. PEDOT:PSS. 3. Camada ativa. 4. P3HT:PC₆₁BM. 5. PTB7-Th:PC₇₁BM. I. Título.

Elaborado por Elena Luzia Palloni Gonçalves – CRB 8/4464

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Licenciado **IDOMENEU GOMES DE SOUZA FILHO**.

Título da tese: "Diodos e dispositivos fotovoltaicos flexíveis".

Data da defesa: 11/06/2019.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Titular **Roberto Mendonça Faria**
(Orientador)
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC-USP)

Aprovado

Prof. Dr. **Neri Alves**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP – Presidente Prudente)

Aprovado

Prof. Associado **Fernando Josepetti Fonseca**
(Escola Politécnica/EP-USP)

Aprovado

Prof. Dr. **Carlos Alberto Fonzar Pintão**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP – Bauru)

Aprovado

Profa. Dra. **Marystela Ferreira**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:
Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. titular **Murilo Araujo Romero**

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, em especial aos meus pais, Idomeneu e Arabela, aos meus irmãos e a Andreina e a minha filha Gabriela, que com amor sempre me apoiaram e incentivaram.

HOMENAGEM PÓSTUMA

Ao meu irmão, Antônio Gomes de Souza
Netto, um espírito de luz.

AGRADECIMENTOS

Ao Deus criador.

Ao Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria pela orientação do trabalho, discussões, ensinamentos profissional e pessoal.

Aos professores e técnicos do Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Groos” pelo apoio.

Ao pessoal da pós-graduação Ciência e Engenharia de Materiais, em especial aos professores pelos conhecimentos transmitidos.

Aos funcionários da biblioteca, gráfica e limpeza do IFSC, EESC e USP.

Ao IFSC, EESC e a USP por toda infraestrutura oferecida.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo (IFES).

Aos professores da Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT).

Aos meus professores do ensino fundamental e médio (1º e 2º Graus).

A todos os alunos do ambiente acadêmico pelo companheirismo.

Enfim, agradeço a todos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.

“Quem perde bens perde muito, quem perde um amigo perde mais, mas quem perde a coragem perde tudo.”

Miguel de Cervantes

RESUMO

SOUZA FILHO, I.G. **Diodos e dispositivos fotovoltaicos flexíveis**. 2019. 111 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

As aplicações dos dispositivos conversores de energia luminosa, principalmente da luz solar, em energia elétrica são muito variadas e com frequência surge a possibilidade de uma nova aplicação. Muito tem sido discutido sobre aplicações de células solares em vestimentas, mochilas, tetos de estacionamentos e em embalagens eletrônicas. Esses tipos de aplicações não exigem dispositivos de alto desempenho, porém exigem que seja de baixo custo de processamento e, principalmente, que sejam flexíveis. Dispositivos fotovoltaicos flexíveis devem então ser fabricados por técnicas simples de processamento para permitir sua eventual produção em massa. Esse trabalho pretende dar uma contribuição na escolha dos materiais a serem usados em dispositivos fotovoltaicos flexíveis, focando seu desenvolvimento em células solares orgânicas de heterojunção de volume (BHJ), que são comumente processadas por solução. A estrutura escolhida foi a convencional de multicamadas onde o anodo transparente é o ITO (óxido de índio-estanho), seguida de uma camada transportadora de buracos (PEDOT:PSS), da camada ativa, e do cátodo, que em nosso caso foi formado por cálcio e alumínio, ambos depositados a vácuo. Como camada ativa, principal elemento de estudo nesse trabalho, foram estudados o P3HT:PC₆₁BM, e o PTB7-Th:PC₇₁BM, como elementos doador de elétrons (polímero) e aceitador de elétrons (derivado de fulereno). Em especial com o dispositivo fabricado com o PTB7-Th:PC₇₁BM foi possível elaborar mudanças de processamento e assim melhorar consideravelmente a sua eficiência de conversão de potência. Em seguida, através de medidas de corrente-tensão (J - V) no escuro e sob iluminação, pudemos analisar a evolução dos parâmetros das células, como as resistências série (R_s) e paralelo (R_p), e também aqueles que definem a qualidade da célula solar: a corrente de curto-circuito (J_{sc}), a tensão de circuito aberto (V_{oc}), o fator de preenchimento (FF), e a eficiência (η). Através dos ajustes das curvas J - V , no escuro e sob iluminação, usando expressões de $J(V)$ extraídas de circuitos equivalentes, respectivamente, dos diodos e das células solares, pudemos realizar uma análise mais efetiva de como as resistências série e paralelo mudam com os elementos da camada ativa e também com diferentes processamentos. O fator de preenchimento (FF) é outro parâmetro importante que determina a eficiência de conversão de energia de uma célula solar orgânica, e existem vários fatores que podem influenciar significativamente o seu valor. Essa é uma das razões do porquê é difícil identificar a real origem desse parâmetro. Essa tese também deu elementos que correlacionam a estrutura química e morfológica da camada ativa com o fator de preenchimento.

Palavras-Chave: Células solares orgânicas flexíveis de heterojunção de volume (BHJ). PEDOT:PSS. Camada ativa. P3HT:PC₆₁BM. PTB7-Th:PC₇₁BM.

ABSTRACT

SOUZA FILHO, I.G. **Diodes and flexibles photovoltaic devices**. 2019. 111 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

The applications of light energy converters, especially the sunlight, in electrical energy are very varied and there is often the possibility of the appearance of new applications. Much has been discussed about solar cell applications in clothing, backpacks, parking ceilings and in electronic packaging. These types of applications do not require high-performance devices, but they do require low-cost processing and, above all, that they are flexible. Flexible photovoltaic devices must then be manufactured by simple processing techniques to allow their eventual mass production. This work intends to contribute to the choice of materials to be used in flexible photovoltaic devices, focusing their development on organic bulk heterojunction solar cells (BHJ), which are commonly processed via solution. The structure chosen for the device was the multilayer one, where the transparent anode is the ITO (indium-tin oxide), followed by a hole transport layer (PEDOT:PSS), the active layer, and the cathode, which in our case was formed by calcium and aluminum, both deposited under vacuum. As active layer, the main element of study in this work, we studied the P3HT:PC₆₁BM and the PTB7-Th:PC₇₁BM, as electron donor (polymer) and electron acceptor elements (derived from fullerene). In particular with the device made with the PTB7-Th:PC₇₁BM it was possible to changes processing parameters and thus enhancing its power conversion efficiency. Then, through current-voltage measurements (J - V), in the dark and under illumination, we were able to analyze the evolution of the cell parameters, such as the series (R_s) and shunt (R_p) resistances, as well as those that define the solar cell quality: short-circuit current (J_{sc}), open-circuit voltage (V_{oc}), fill factor (FF), and efficiency (η). Through the adjustments of the J - V curves, in the dark and under illumination, using $J(V)$ expressions, for equivalent circuits of the diodes and solar cells respectively, we were able to perform a more effective analysis of how the series and shunt resistances change with the elements of the active layer and also with its processing. Fill factor (FF) is another important parameter that determines the energy conversion efficiency of an organic solar cell, and there are several factors that can significantly influence its value. This is one of the reasons why it is difficult to identify the true source of this parameter. This thesis also gave elements that correlate the chemical and morphological structure of the active layer with the fill factor.

Keywords: Flexible organic bulk heterojunction solar cells (BHJ). PEDOT:PSS. Active layer. P3HT:PC₆₁BM. PTB7-Th:PC₇₁BM.

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Gráfico da evolução das eficiências de diferentes tecnologias de células solares elaborados pelo Energy Department's National Renewable Energy Laboratory (NREL) dos EUA.....	26
Figura 1.2 - Aplicações de células solares flexíveis.....	27
Figura 1.3 - Comparação entre dispositivos de eletrônica orgânica e inorgânica.....	29
Figura 2.1 - Espectro de radiação solar.....	31
Figura 2.2 - Estrutura química do poliacetileno, onde é possível observar as ligações duplas conjugadas.....	33
Figura 2.3 - Hibridização sp^2 - Eteno.....	33
Figura 2.4 - Representação da ocupação eletrônica num diagrama de energia de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono.....	34
Figura 2.5 - Evolução do gap eletrônico ΔE em moléculas de hidrocarbonetos. Na sequência: etileno, butadieno, octatetraeno, e finalmente o polímero poliacetileno.....	35
Figura 2.6 - Estrutura eletrônica: Metal-semicondutor tipo p antes do contato.....	36
Figura 2.7 - Estrutura eletrônica: Metal-semicondutor tipo p depois do contato.....	36
Figura 2.8 - Curva J-V destacando geometricamente o significado da $P_{máx}$ e FF. Dessa curva os parâmetros que determinam a eficiência do dispositivo são extraídos, sendo eles: a corrente de curto-circuito J_{SC} , o potencial de circuito aberto V_{OC} e o fator de preenchimento FF.....	38
Figura 2.9 - Circuito equivalente de uma célula solar.....	40
Figura 2.10 - Curva fotovoltaica mostrando as tangentes que fornecem as resistências série R_s e paralelo R_p	40
Figura 2.11 - a) Fórmulas estruturais do PCBM e do rr-P3HT, e da transferência eletrônica do rr-P3HT ao PCBM; e b) diagrama de bandas para uma transferência eletrônica fotoinduzida entre um polímero semicondutor e um fulereno.....	43
Figura 2.12 - Esquema ilustrativo do funcionamento de uma célula fotovoltaica. Após a irradiação o elétron é promovido ao LUMO, levando a formação de um buraco no HOMO. Os elétrons são coletados no eletrodo de Al e os buracos no eletrodo de ITO. Φ : função trabalho; χ : afinidade eletrônica; IP : potencial de ionização; E_g : energia da banda proibida.....	44

Figura 2.13 - Dissociação do éxciton na interface doador / acceptor.....	44
Figura 2.14 - a) PBDTTT-EFT: Poli[(4,8-bis-(2-etilhexiloxi)-benzo[1,2-b:4,5-b'] (ditiofeno)-2,6-diyl-alt-(4-(2-etilhexanoil)-thieno [3,4-b]tiofeno)-2,6- diyl]; b) PC ₇₁ BM; e c) estrutura eletrônica de uma célula ITO/PEDOT:PSS/PBDTTT-EFT:PC ₇₁ BM/LiF:A.....	45
Figura 2.15 - Arquiteturas típicas de dispositivos fotovoltaicos: a) bicamada; b) heterojunção em blenda dispersa.....	46
Figura 2.16 - Representação simplificada de um dispositivo fotovoltaico típico.....	46
Figura 2.17 - Heterojunção típica de um dispositivo OPV em que: i) radiação incidente com energia superior a E_g e formação do éxciton; ii) difusão do éxciton na camada ativa; iii) separação do par ligado e formação das cargas livres; iv) cargas são coletadas nos eletrodos.....	47
Figura 2.18 - Diagrama de contorno mostrando o PCE calculado (linhas de contorno e cores) vs energia de LUMO e E_g . Diagrama esquemático com o PCBM como aceitador.....	49
Figura 3.1 - Estrutura química do PEDOT:PSS.....	52
Figura 3.2 - Estruturas químicas do P3HT e do PC ₆₁ BM.....	52
Figura 3.3 - Estruturas químicas do PTB7-Th e do PC ₇₁ BM.....	52
Figura 3.4 - Estrutura química de uma unidade monomérica do polietileno tereftalato.....	53
Figura 3.5 - Estrutura química do 1,8-diodooctano (DIO).....	54
Figura 3.6 - Diagrama esquemático de PBDTT-EFFT e PC ₇₁ BM agregadas após a formação dos filmes em clorobenzeno com DIO.....	54
Figura 3.7 - Ângulo de contacto (θ) entre uma gotícula líquida e uma superfície plana rígida. Onde γ_{SL} corresponde à energia de superfície sólido-líquido, γ_{SV} corresponde à energia de superfície sólido-vapor e γ_{LV} corresponde à energia de superfície líquido-vapor.....	55
Figura 3.8 - Representação esquemática (AFM).....	57
Figura 3.9 - Modos de Contato (AFM).....	58
Figura 3.10 - Luz incidente e transmitida através da amostra.....	61
Figura 3.11 - Representação esquemática do deslocamento do perfilômetro.....	62

Figura 3.12 - Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por spin coating.....	63
Figura 4.1 - Etapas de Fabricação do Dispositivo.....	65
Figura 4.2 - Estrutura física e eletrônica dos dispositivos fotovoltaicos: PET/ITO/PEDOT:PSS/CAMADA ATIVA/Ca/Al.....	67
Figura 4.3- Variação temporal da molhabilidade da solução de PEDOT:PSS sobre a superfície do ITO.....	68
Figura 4.4 - Imagem de AFM de um filme de ITO depositado sobre PET.....	70
Figura 4.5 - Imagem de AFM de um filme de PEDOT:PSS depositado sobre PET/ITO.....	71
Figura 4.6 - Imagem de AFM de um filme de PEDOT:PSS (com tratamento térmico depositado) sobre PET/ITO.....	71
Figura 4.7 - Imagem de AFM de um filme de PTB7-Th:PC ₇₁ BM sem DIO depositado sobre o PEDOT:PSS (com tratamento térmico).....	72
Figura 4.8 - Imagem de AFM de filme Ca/Al depositado sobre PTB7-Th:PC ₇₁ BM sem DIO.....	73
Figura 4.9 - Imagem de AFM de um filme de PTB7-Th:PC ₇₁ BM com DIO depositado sobre o PEDOT:PSS (com tratamento térmico).....	73
Figura 4.10 - Imagem de AFM de filme Ca/Al depositado sobre PTB7-Th:PC ₇₁ BM com DIO.....	74
Figura 4.11 - Imagem de AFM de um filme de PTB7-Th:PC ₇₁ BM com DIO após a limpeza com L-metanol depositado sobre o PEDOT:PSS.....	75
Figura 4.12 - Imagem de AFM de filme Ca/Al depositado sobre PTB7-Th:PC ₇₁ BM com DIO após a limpeza com L-metanol.....	75
Figura 4.13 - Espectros de transmitância.....	78
Figura 5.1 - Curva J-V no escuro na escala semilog (Fig. 5.1(a)) e na Figura 5.1(b), em escala linear da OPV: PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC ₆₁ BM/Ca/Al.....	80
Figura 5.2 - Curva J-V no escuro (em vermelho) e sob iluminação (em verde) AM 1.5G de 100 mW/cm ² da OPV: PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC ₆₁ BM/Ca/Al.....	82
Figura 5.3 - Curva J-V no escuro na escala semilog (Fig.5.3(a)) e na Figura 5.3(b), em escala linear da OPV: PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/Ca/Al.....	83

Figura 5.4 - Curva J-V no escuro (em vermelho) e sob iluminação (em verde) AM 1.5G de 100 mW/cm ² da OPV: PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/Ca/Al.....	84
Figura 5.5 - Curva J-V no escuro na escala semilog (Fig.5.5(a)) e na Figura 5.5(b), em escala linear da OPV: PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC ₇₁ BM (Dio) / Ca/Al.....	85
Figura 5.6 - Curva J-V no escuro (em vermelho) e sob iluminação (em verde) AM 1.5G de 100 mW/cm ² da OPV: PET/ ITO/ PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC ₇₁ BM (Dio) / Ca/Al.....	85
Figura 5.7 - Curva J-V no escuro na escala semilog (Fig.5.7(a)) e na Figura 5.7(b), em escala linear da OPV: PET/ITO/PEDOT:PSS/ PTB7-Th:PC ₇₁ BM (Dio / Lavagem Metanol)/ Ca/ Al.....	87
Figura 5.8 - Curva J-V no escuro (em vermelho) e sob iluminação (em verde) AM 1.5G de 100 mW/cm ² da OPV: PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC ₇₁ BM (Dio / Lavagem Metanol)/ Ca/ Al.....	87
Figura 6.1 - Curva J-V no escuro (em verde) na escala semilog e ajuste (em vermelho) da OPV: PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC ₆₁ BM/Ca-Al.....	92
Figura 6.2 - Curva J-V no escuro (em verde) na escala semilog e ajuste (em vermelho) da OPV: PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/Ca-Al.....	93
Figura 6.3 - Curva J-V no escuro (em verde) na escala semilog e ajuste (em vermelho) da OPV: PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC ₇₁ BM (DIO)/Ca-Al.....	94
Figura 6.4 - Curva J-V no escuro (em verde) na escala semilog e ajuste (em vermelho) da OPV: PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC ₇₁ BM (Dio / Lavagem Metanol)/Ca/Al.....	95
Figura 6.5 - Curva J-V sob iluminação (em verde) e ajuste (vermelho) AM 1.5G de 100 mW/cm ² da OPV: PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC ₆₁ BM/Ca/Al.....	96
Figura 6.6 - Curva J-V sob iluminação (em verde) e ajuste (vermelho) AM 1.5G de 100 mW/cm ² da OPV: PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/Ca-Al.....	97
Figura 6.7 - Curva J-V sob iluminação (em verde) e ajuste (vermelho) AM 1.5G de 100 mW/cm ² da OPV: PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC ₇₁ BM (DIO)/Ca-Al.....	98
Figura 6.8 - Curva J-V sob iluminação (em verde) AM 1.5G de 100 mW/cm ² e ajuste (vermelho) da OPV: PET/ITO/PTB7-Th:PC ₇₁ BM (DIO/ lavagem de metanol) /Ca-Al,	99

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	25
2. CONCEITOS FUNDAMENTAIS.....	31
2.1 Espectro da Radiação Solar.....	31
2.2 Polímeros Conjugados.....	32
2.3 Diodos Orgânicos.....	35
2.4 Células Fotovoltaicas.....	37
2.5 Circuito Equivalente.....	39
2.6 Células Solares Orgânicas.....	41
2.6.1 Bulk heterojunction-BHJ.....	44
3. MATERIAIS e MÉTODOS.....	51
3.1 Materiais.....	51
3.1.1 Polietileno Tereftalato (PET).....	53
3.1.2 Aditivo 1,8-diodooctano (DIO).....	53
3.2 Técnicas de Fabricação e Caracterização.....	55
3.2.1 Ângulo de Contato e Energia de Superfície.....	55
3.2.2 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	57
3.2.3 Espectroscopia Visível e Ultravioleta (UV-Vis).....	61
3.2.4 Perfilometria Mecânica	62
3.2.5 Spin Coating.....	63
3.3 Técnicas de Medidas Optoeletrônicas.....	64
3.3.1 Medidas de Corrente-Tensão (J-V) no Escuro.....	64
3.3.2 Medidas de Corrente-Tensão (J-V) sob Iluminação.....	64
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	65
4.1 Fabricação dos Dispositivos.....	65
4.1.1 Litografia.....	65
4.1.2. Deposição dos Filmes.....	65
4.2 Caracterizações.....	67
4.2.1 Medidas de Ângulo de Contato.....	67
4.2.2 Medidas de Perfilometria Mecânica.....	69
4.2.3 Medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM).....	69
4.2.4 Medidas de Espectroscopia Visível e Ultravioleta (UV-Vis).....	76

4.2.5 Medidas de Corrente -Tensão (J-V)	77
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	79
5.1 Introdução.....	79
5.2 Dispositivo PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC ₆₁ BMCa-Al.....	79
5.3 Dispositivo PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/Ca-Al.....	82
5.4 Dispositivo PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/Ca-Al com aditivo DIO.....	84
5.5 Dispositivo PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/Ca-Al com aditivo DIO e Lavagem por metanol.....	86
5.6 Comparação dos Resultados.....	88
6. AJUSTES.....	91
6.1 Introdução.....	91
6.2 Ajustes dos Resultados dos Diodos.....	91
6.3 Ajustes dos Resultados das Células solares.....	95
6.4 Análise dos Resultados de Diodo.....	99
6.5 Análise dos Resultados de Fotovoltaico.....	100
7. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	103
Referências.....	107

1. INTRODUÇÃO

O notável progresso observado nos últimos anos na área de novos materiais semicondutores e de novas técnicas de processamento em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos tem proporcionado um avanço extraordinário no campo de dispositivos eletrônicos de circuito e também optoeletrônicos como fotovoltaicos e emissores de luz. São muitos os tipos de dispositivos hoje em fase de pesquisa, contrastando com o que ocorria até o início dos anos 1980 quando somente os de homojunção de silício, totalmente construído em uma lâmina de silício de milímetros de espessura, eram pesquisados. O desenvolvimento de várias tecnologias na área de células solares, em particular, vem sendo detalhadamente analisadas como mostra o mapa de crescimento de eficiências alcançado a cada ano por cada uma dessas tecnologias. Um exemplo, é o mapa elaborado pelo Laboratório de Energias Renováveis do Departamento Nacional de Energia dos EUA (Fig. 1.1). Esse painel divide as tecnologias em cinco classes: células de multijunção, células de junção simples de arseneto de gálio (GaAs), células de silício monocristalino, células de tecnologia de filmes finos, e por último as células de tecnologias emergentes. A maioria das emergentes são bem recentes e começaram a ser pesquisadas no início dos anos 2000, e dentre elas destacam-se: as células solares sensibilizadas por corantes (DSSC - sigla do inglês *dye sensitized solar cell*), as células solares orgânicas, as células de cobre-zinco-liga de selênio (CZTSSe - *copper zinc tin sulfur-selenium alloy CZTSSe*), as células de perovskitas, e as células de pontos quânticos (QDSCs – *quantum dots solar cells*).

Como pode-se observar pelo Mapa NREL as células solares orgânicas estão entre as tecnologias mais recentes, e se destacam por proporcionar sua fabricação sobre substratos flexíveis, uma vez que ela é composta por multicamadas de espessuras nanométricas as quais são depositadas por soluções seguidas da secagem de solventes. Além de facilitar enormemente o custo de processamento, as técnicas via solução permitem a fabricação de painéis solares flexíveis, abrindo assim novas perspectivas de aplicações.

Figura 1.1 - Gráfico da evolução das eficiências de diferentes tecnologias de células solares elaborados pelo Energy Department's National Renewable Energy Laboratory (NREL) dos EUA.

Fonte: [1]

No entanto, os dispositivos fotovoltaicos flexíveis estão ainda em fase de pesquisa de laboratório, e essa tese visa dar uma contribuição a esse desenvolvimento. Para isso, nosso desafio foi o de fabricar células solares de polímeros eletrônicos do tipo heterojunção de volume (Bulk Heterojunction Organic Solar Cell - BHJ-OSC), e nesse tipo de célula a camada ativa é composta por moléculas poliméricas que absorvem muita radiação do espectro visível, e que tem uma alta eficiência na geração de éxcitons por fóton absorvido. Em contato com moléculas muito eletronegativas, o elétron do éxciton é então capturado por essa outra molécula, ocorrendo a dissociação do éxciton, formando então portadores positivos e negativos. A molécula eletronegativa que tem sido muito usada nesses dispositivos contém fulerenos, e são denominadas de aceitadoras (A), enquanto que a molécula polimérica é denominada de doadora (D). A camada ativa da BHJ-OSC é então formada a partir de uma solução contendo as moléculas A e D, que quando depositada sobre um substrato forma uma estrutura bifásica nanoestruturada de tal forma que a área total de contato entre as regiões A e D é muito grande, o que aumenta a eficiência de geração de cargas livres, negativas e positivas. Essas cargas livres se deslocam na presença de um campo elétrico e assim são

coletadas pelos respectivos eletrodos (anodo e cátodo). O transporte eletrônico dos portadores positivos se dá pela região D e o negativo pela região A.

São inúmeras as aplicações já previstas pelas células solares flexíveis. Elas vão desde a simples aplicação em mochilas, que usariam a luz solar para carregar equipamentos eletrônicos como laptops e celulares, até para revestimento de fachadas de edifícios. Uma outra aplicação potencial está em alimentar circuitos de pequena potência, tal como cartões inteligentes, do tipo RFID (Radio-Frequency IDentification), cartões de operações (industrial, administrativa, bancaria, etc.), e até mesmo circuitos em embalagens eletrônicas (Fig.1.2).

Figura 1.2 - Aplicações de células solares flexíveis

Fonte: [2]

Um campo recente da Eletrônica, a eletrônica orgânica (EO), vem criando novas perspectivas para a indústria de dispositivos e componentes eletrônicos, atuando nas áreas de miniaturização, indo em direção ao processador orgânico, e eletrônica de grandes áreas. Além disso, possui novas técnicas de processamento, eliminando em muitos casos o processamento em alto vácuo (*sputtering*, evaporação, etc.) abrindo espaço à tecnologia de filmes ultrafinos depositados por meio de solução usando solventes orgânicos. Dessa tecnologia surgiu a inovação da eletrônica impressa e da eletrônica flexível. Hoje, é notório o sucesso da eletrônica impressa em dispositivos como os OLEDs (*organic light-emitting diodes*), os OPV

(*organic photovoltaics*), os OFETs (*organic field-effect transistors*), entre outros [3-7]. Tais dispositivos consistem, basicamente, em uma estrutura de múltiplas camadas de materiais. As camadas podem ser depositadas por diferentes técnicas específicas. A mais comum em laboratórios de pesquisa é a de *spin coating*, mas também são usadas em determinados casos a de automontagem, e a de Langmuir-Blodgett. Porém, o que mais tem se destacado na EO é a possibilidade de processamento em grande escala usando técnicas de impressão por *Inkjet*, Flexografia, *screen printing*, etc [8-10].

As tecnologias de impressão usam, portanto, uma tinta eletrônica, que no caso da EO é elaborada a partir das moléculas semicondutoras (poliméricas ou de pequena massa molar) dissolvidas em um solvente orgânico específico. Os processamentos por impressão, além de ser de baixo custo, são realizados à temperatura ambiente e podem ser aplicados a diversos tipos de substratos, rígidos ou flexíveis. Essas técnicas, que ainda se encontram em fase de desenvolvimento, já mostraram sua eficiência para impressão de grandes áreas, assim como em resolução micrométrica proporcionando a confecção de dispositivos microeletrônicos.

Há muita pesquisa na síntese de novas moléculas semicondutoras, em paralelo à pesquisa de desenvolvimento das técnicas de impressão, procurando o aumento da eficiência de suas propriedades elétricas e óticas e do tempo de vida de sua atividade semicondutora. Ou seja, hoje a tecnologia dos OLEDs, e também a área de transistores, está bem avançada e vem progredindo muito, porém, para alcançar sucesso comercial, dispositivos OLEDs que emitem numa determinada cor, tem de ter sua vida de utilização aumentada, enquanto nos transistores há a necessidade de aumentar a mobilidade eletrônica dos portadores ao longo do canal. No caso dos OPVs, há a necessidade de aumentar a eficiência dos dispositivos e o seu tempo de vida.

A seguir ilustramos algumas das principais diferenças relacionadas a processamentos e vantagens e desvantagens entre a eletrônica hoje dominante no mercado e a EO (Fig.1.3).

Figura 1.3 - Comparação entre dispositivos de eletrônica orgânica e inorgânica

Fonte: [11]

A comparação mostrada na Figura 1.3 tem caráter didático e não de insinuar que a EO vem em substituição à hoje existente. A EO deverá ampliar as aplicações presentes no mundo da eletrônica e em determinados casos será de competição direta em dispositivos e aplicações.

Essa tese apresenta então o desenvolvimento de células solares flexíveis, cuja camada ativa foi depositada pela técnica de spin coating, e está estruturada da seguinte forma. O capítulo 2 trata dos conceitos fundamentais onde abordamos sobre o espectro da radiação solar, polímeros conjugados, células fotovoltaicas, circuito equivalente e células solares orgânicas (Bulk heterojunction-BHJ). O capítulo 3 refere-se aos métodos onde apresentamos os materiais, as etapas de fabricação e técnicas de caracterização do dispositivo fotovoltaico. No capítulo 4 temos os procedimentos experimentais onde se trata da fabricação dos dispositivos, deposição dos Filmes e medidas de AFM. Os resultados e discussões em relação às curvas J-V no escuro e sob iluminação dos dispositivos fotovoltaicos são abordados no capítulo 5. O capítulo 6 apresenta ajustes das curvas J-V das OPVs utilizando o modelo de circuito equivalente. No capítulo 7 temos as conclusões juntamente com algumas sugestões para trabalhos futuros.

2. CONCEITOS FUNDAMENTAIS

2.1 Espectro da Radiação Solar

A curva de intensidade de radiação pelo comprimento de onda (λ) do espectro da radiação solar é semelhante à de um corpo negro aquecido a 5800 K, a qual é aproximadamente a temperatura da superfície do Sol, como ilustrado na Figura 2.1. A intensidade energética total que atinge a atmosfera terrestre é de $1,5 \times 10^{18}$ kWh, o que corresponde a mais de 10^6 vezes a demanda global do planeta. No entanto, ao atravessar a atmosfera terrestre o espectro da radiação solar sofre perdas consideráveis devido a efeitos de absorção, espalhamentos, e também de reflexão. Absorções por moléculas dispersas na atmosfera, como H_2O , CO_2 , O_3 , e outras mais, causam falhas no espectro que atinge a superfície terrestre, como é esboçado pelo gráfico em vermelho da Figura 2.1. O espectro solar fora da atmosfera é classificado como AM0 (*Air Mass 0*), pelo fato de ter viajado através do vácuo desde o Sol até chegar à atmosfera terrestre. A partir daí, quando a radiação penetra na atmosfera, ele deve atravessá-la até atingir a superfície da crosta terrestre. O caminho mais curto ocorre quando o Sol encontra-se no zênite, isto é quando os raios atingem radialmente a cabeça de um observador. Nessa situação, a massa ótica de ar é a unidade e por isso o espectro é chamado de espectro de massa de ar 1 (AM1). Já o espectro padrão denominado AM1.5, usados para a caracterização das células solares, é aquele que corresponde à situação na qual os raios solares incidentes formam um ângulo de $48,2^\circ$ com o zênite. O espectro AM1.5 tem uma irradiância de $1000W/m^2$.

Figura 2.1 - Espectro de radiação solar.

Fonte: [12]

2.2 Polímeros Conjugados

Um dos maiores avanços das últimas décadas no escopo da Ciência dos Materiais foi o domínio de técnicas de processamentos de filmes finos de polímeros conjugados. Já havia conhecimento de que os polímeros conjugados apresentavam certas propriedades incomuns aos sistemas orgânicos, tal como o brilho metálico exibido pelo pó infusível do poliacetileno [13]. No entanto, estudos desses sistemas orgânicos insolúveis ficavam restritos a poucos laboratórios de química e não despertavam grande interesse. O panorama mudou completamente com a descoberta feita no grupo do prof. Shirakawa que pela primeira vez obteve uma película de poliacetileno, de características semelhantes aos metais [14]. A Figura 2.2 mostra a estrutura química do poliacetileno. Seguiram-se vários trabalhos, experimentais e teóricos, que acabaram por laurear o prof. Shirakawa do Japão, e os profs. Alan G. MacDiarmid e Alan J. Hegger dos EUA com o prêmio Nobel de Química no ano de 2000 [15]. As moléculas poliméricas conjugadas diferem-se da maioria dos outros polímeros pelo fenômeno da deslocalização dos elétrons ao longo da sua cadeia, o que acaba por lhe conferir o status de molécula semicondutora. Para uma melhor compreensão de um sistema conjugado faz necessário primeiro compreender como as ligações químicas do átomo de carbono se estabelecem. A configuração eletrônica do átomo de carbono em seu estado fundamental é expressa por $1s^2 2s^2 2p^2$. Sendo que os elétrons 2s e 2p ocupam as regiões mais externas do átomo, eles são chamados de “elétrons de valência” e são os responsáveis pelas ligações químicas. Em seu estado excitado, os elétrons de valência do átomo de carbono sofrem hibridização do tipo sp^3 , sp^2 ou sp . A mais comum é a sp^3 onde todos os elétrons de valência participam de ligações covalentes simples. A Figura 2.3 mostra um exemplo dessas ligações numa molécula de eteno, com destaque para os orbitais sp^2 e p_z , onde são ilustrados os orbitais σ e π .

Os orbitais moleculares são produtos de superposição de orbitais atômicos, ou seja, das funções de onda desses orbitais, que resultam em orbitais ligantes e antiligantes conforme ilustra a Figura 2.4. O orbital ligante no seu estado fundamental é ocupado por dois elétrons, enquanto o orbital antiligante permanece vazio [16]. A Figura 2.4 mostra também que a diferença entre os orbitais (σ) ligante e o antiligante (σ^*) é maior que a diferença de energia entre os orbitais ligante (π) e antiligante (π^*), indicando que as ligações π são mais fracas que as ligações σ . A intensidade da ligação química está diretamente relacionada ao grau de

superposição dos orbitais atômicos; ou seja, quanto maior for a superposição dos orbitais atômicos mais forte será a ligação química. Porém, é bom destacar que os orbitais atômicos podem se superpor de forma construtiva, mas também de forma destrutiva. No primeiro caso, a combinação linear dos orbitais acarreta numa diminuição da energia com a aproximação dos núcleos, pois há um acúmulo da densidade eletrônica entre os núcleos e o elétron interage fortemente com ambos os núcleos, resultando num orbital ligante. No segundo, destrutivo, a combinação linear impõe que a energia necessária para sua formação seja superior à dos átomos iniciais, impedindo assim que a ligação se estabeleça, e nesse caso se dá o nome de orbital antiligante.

Figura 2.2 - Estrutura química do poliacetileno, onde é possível observar as ligações duplas conjugadas

Fonte: [17]

Figura 2.3 - Hibridização sp^2 - Eteno

Fonte: [18]

Figura 2.4 - Representação da ocupação eletrônica num diagrama de energia de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono.

Fonte: [18]

São os orbitais π , que se localizam perpendicularmente ao eixo da cadeia, que deslocalizam os elétrons, e assim conferem a essas moléculas uma mobilidade eletrônica maior. Entre os orbitais ligante e antiligante, cujas denotações ficam HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), respectivamente, forma-se um intervalo de energia no qual não existe qualquer nível energético, e por isso, denominado de *gap* eletrônico. A Figura 2.5 mostra a evolução do *gap* eletrônico em moléculas lineares de hidrocarbonetos, o qual diminui à medida que o número de átomos de carbono aumenta. O poliacetileno foi o primeiro polímero a mostrar propriedades semicondutoras, e por ser um polímero de estrutura muito simples, um hidrogênio para cada carbono, tornou-se o polímero referência ao estudo dos polímeros conjugados. Com um número muito grande n de unidades monoméricas forma-se então uma cadeia de poliacetileno que é esse protótipo mor dos polímeros eletrônicos. Inúmeras outras moléculas, simples ou bem mais complexas, compõem hoje uma lista de macromoléculas poliméricas conjugadas, de propriedades eletrônicas e óticas singulares, que por serem solúveis em solventes orgânicos são aplicadas em forma de filmes ultrafinos como camada ativa em dispositivos eletrônicos e/ou optoeletrônicos como: OLEDs (*Organic Light Emitting Diodes*), OFETs (*Organic Field-Effect Transistors*), OPVs (*Organic Photovoltaics*), etc.

Figura 2.5 - Evolução do gap eletrônico ΔE em moléculas de hidrocarbonetos. Na sequência: etileno, butadieno, octatetraeno, e finalmente o polímero poliacetileno.

Fonte: [18]

2.3 Diodos Orgânicos

Uma das vantagens oferecidas pelos materiais semicondutores orgânicos reside em fabricar componentes e circuitos eletrônicos usando processos de fabricação de baixo custo. Hoje a confecção de transistores orgânicos de efeito de campo (OFET) [19], e de diodos emissores de luz (OLED) [20] já é uma realidade, os quais vêm sendo aplicados em sistemas como telas de matriz ativa em celulares e computadores. Tópicos já relatados na literatura. Porém, até o momento tem havido menos ênfase em estudos de díodos puramente eletrônicos, mas essa realidade vem mudando devido às perspectivas na área de eletrônica impressa, ou seja, de circuitos impressos. Além disso, tais estudos são também importantes para uma melhor compreensão da física dos dispositivos OPV e OLED. Os diodos orgânicos são do tipo heterojunção, mais especificamente do tipo Schottky, cuja estrutura básica é metal-semicondutor-metal (MSM). Portanto, sua curva caracterísitca obedece à equação de Shockley:

$$I_D(V) = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nKT} - 1\right) \right] \quad (1)$$

onde I_0 é a corrente de saturação reversa, n o fator de idealidade, V a tensão externa aplicada, T a temperatura e k a constante de Boltzmann. As Figuras 2.6 e 2.7 mostram os esquemas das estruturas de banda de um contato heterojunção entre um metal e um semiconductor, respectivamente, antes e depois da junção. Nas figuras ϕ_m é a função trabalho do metal, χ a afinidade eletrônica do semiconductor, E_g o intervalo da banda proibida entre a energia de condução E_C e a de valência E_V , E_{vac} é o nível energético do vácuo, e E_{Fi} o nível de Fermi induzido por dopagem tipo p; o valor ϕ_B é a barreira de potencial à injeção de buracos pelo metal e W_d é a largura da região de depleção.

Figura 2.6 – Estrutura eletrônica: Metal-semicondutor tipo p antes do contato.

Fonte: [21]

Figura 2.7 – Estrutura eletrônica: Metal-semicondutor tipo p depois do contato.

Fonte: [21]

2.4 Células Fotovoltaicas

Uma célula fotovoltaica é um diodo, e sua característica é obtida através de curvas de densidade corrente *versus* potencial (J - V), no escuro e sob iluminação. Uma curva J - V mostra as combinações possíveis de corrente e voltagem obtidas do circuito estudado. Sob iluminação, dois desses parâmetros são a corrente de curto-circuito (J_{sc}), e o potencial de circuito aberto (V_{oc}). A eficiência da célula pode ser obtida através do controle da potência máxima (P_{max}), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η). A corrente medida na célula vem da composição da corrente de diodo I_D e da corrente gerada pela luz (I_L).

$$I = I_o \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] - I_L \quad (2)$$

No caso de circuito aberto, podemos obter V_{oc} :

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{e} \ln \left[\left(\frac{I_L}{I_o} \right) + 1 \right] \quad (3)$$

Tanto a resistência em série R_S do dispositivo, que contabiliza todas as perdas por condução, e a resistência paralelo (de fuga) R_P devem ser sempre levadas em consideração. Quando a resistência externa se iguala à resistência interna da célula solar, ou seja, o produto de corrente *versus* potencial é máximo, a potência máxima $P_{máx}$, produzida pelo dispositivo é alcançada. A esse ponto correspondem a densidade de corrente ($J_{máx}$) e o potencial ($V_{máx}$), e nele é definido o fator de preenchimento, FF (Fig. 2.8):

$$FF = \frac{P_{máx}}{P_{teórica}} = \frac{J_{máx} \times V_{máx}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (4)$$

Para uma célula solar, a eficiência de conversão de energia solar em eletricidade, η , é definida como potência gerada no ponto máximo, $P_{m\acute{a}x}$, em condições padrão bem definidas, dividida pela potência da radiação incidente, sendo dada pela expressão:

$$\eta = \left(\frac{P_{m\acute{a}x}}{\text{Irradi\~{a}ncia} \times \text{Área}} \right) \times 100\% \quad (5)$$

Figura 2.8 - Curva J-V destacando geometricamente o significado da $P_{m\acute{a}x}$ e FF . Dessa curva os parâmetros que determinam a eficiência do dispositivo são extraídos, sendo eles: a corrente de curto-circuito J_{sc} , o potencial de circuito aberto V_{oc} e o fator de preenchimento FF .

Fonte: [12]

A eficiência quântica de conversão é a medida expressa em termos da eficiência de coleta de luz para cada comprimento de onda λ (LHE) relativa ao rendimento quântico para o processo de injeção de elétrons, ϕ_{inj} e eficiência de coleta dos elétrons injetados pelo substrato coletor, η :

$$\text{IPCE}(\lambda) = \text{LHE}(\lambda) \phi_{inj} \eta \quad (6)$$

Experimentalmente, o desempenho da célula solar é então obtido pela curva IPCE *versus* comprimento de onda que pode ser representado pela equação:

$$IPCE = \frac{\text{Elétrons Coletados}}{\text{Fótons Incidentes}} = \frac{\text{Fotocorrente (A)} \times \frac{1}{e}}{\text{Irradiância (W)} \div \text{Energia do Fóton} \left(\frac{hc}{\lambda} \right)} \quad (7)$$

h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, λ é o comprimento da luz incidente e e é a carga elementar do elétron.

2.5 Circuito Equivalente

Um diagrama esquemático de uma célula solar é frequentemente feito por um circuito equivalente, no qual uma fonte de corrente representa a corrente (I_L) gerada pela absorção da luz, o diodo (D) que dá o comportamento retificador do dispositivo, a fuga de corrente entre os eletrodos por uma resistência em paralelo (R_p), e a perda de energia ao longo do transporte dos portadores no interior da célula por uma resistência em série (R_s). A Figura 2.9 mostra esse circuito equivalente. A corrente I_L é em princípio independente da tensão externa aplicada, e a corrente vem da ação de uma tensão intrínseca do próprio dispositivo, denominada de V_{bi} (*Built-in Voltage*), e a eficiência da célula será tanto melhor quanto maior for R_p e menor for R_s . A corrente de uma célula solar é registrada no quarto quadrante de uma curva de corrente *vs* voltagem externa aplicada V (curva I - V), e R_p e R_s são extraídas diretamente da curva I - V (Fig. 2.10) através das derivadas no ponto onde $V = 0$ e $V = V_{oc}$, onde V_{oc} é a tensão de circuito aberto, ou seja:

$$R_p = \left(\frac{dI}{dV} \right)^{-1} \text{ no ponto } V=0 \quad \text{e} \quad R_s = \left(\frac{dI}{dV} \right)^{-1} \text{ no ponto } V=V_{oc} \quad (8)$$

Figura 2.9 - Circuito equivalente de uma célula solar

Fonte: [12]

Figura 2.10 - Curva fotovoltáica mostrando as tangentes que fornecem as resistências série R_s e paralelo R_p .

Fonte: [12]

Portanto a equação geral de uma célula solar é a superposição da equação de diodo I_D com a fotocorrente I_L , que pode ser expressa por:

$$I(V) = I_0 \left[\exp \left(\frac{q(V - IR_s)}{nKT} \right) - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_p} - I_L \quad (9)$$

onde I_o é o valor da corrente reversa, k a constante de Boltzmann, T a temperatura, n o fator de idealidade.

Uma expressão analítica, desenvolvidas por Green em 1982 [22], correlaciona diretamente o fator de preenchimento com as resistências série e paralelo da célula fotovoltaica:

$$FF = FF_s \left(1 - \frac{v_{oc} + 0,7}{v_{oc}} \frac{FF_s}{r_p} \right) \quad (10)$$

onde

$$FF_s = FF_o (1 - 1,1r_s) + \frac{r_s^2}{5,4} \quad (11)$$

e,

$$FF_o = \frac{v_{oc} - \ln(v_{oc} - 0,72)}{v_{oc} + 1} \quad (12)$$

Nas equações acima, $r_s = \frac{R_s J_{sc}}{V_{oc}}$ (13), $r_p = \frac{R_p J_{sc}}{V_{oc}}$ (14), e $v_{oc} = \frac{qV_{oc}}{KT}$ (15), são fatores

normalizados adimensionais. Pode-se facilmente ver que R_s próximo de zero, o FF depende somente de R_p , enquanto que para altos valores de R_p (tendendo ao infinito), R_s é o parâmetro que define FF .

2.6 Células Solares Orgânicas

Os materiais poliméricos são usados como camada ativa em células solares fotovoltaicas por várias razões. As que mais se destacam são as vantagens relacionadas às facilidades de processamento, como por exemplo, poderem ser facilmente processados por "wet-processing techniques", como "spin coating" ou "doctor blade techniques", ou ainda através de evaporação no caso de moléculas pequenas. Além de baixo custo de processamento, essas técnicas possibilitam o uso de pequena quantidade de material orgânico,

uma vez que as espessuras das camadas nos dispositivos não ultrapassam a poucas centenas de nanômetros, o que torna viável economicamente a fabricação em grande escala através das técnicas de impressão. Além disso, a versatilidade química das moléculas poliméricas permitem alterações em sua estrutura molecular e com isso o ajuste dos parâmetros de solubilidade e da energia da banda proibida (*electronic gap*), entre outras propriedades.

O princípio básico de um dispositivo fotovoltaico envolve a geração de pares elétron-buraco pela luz absorvida e a subsequente coleta desses portadores pelos eletrodos. No entanto, há muita perda de portadores devido ao alto grau de recombinação entre eles, e a outros processos oriundos das propriedades intrínsecas da camada ativa e das de interfaces, uma vez que um dispositivo do tipo heterojunção e de multicamadas contém diversas interfaces. Nos materiais inorgânicos, que formam dispositivos do tipo homojunção, a absorção do fóton produz portadores de carga livres pela transição direta da banda de valência à banda de condução, no que é denominada geração banda-banda. Por outro lado, nos semicondutores orgânicos a absorção do fóton se dá em segmentos conjugados da molécula polimérica, formando éxcitons moleculares em forma de um par ligado elétron-buraco, o qual é mostrado esquematicamente na Figura 2.11a. Porém, a camada ativa não é constituída somente pelo polímero absorvedor, mas também por uma molécula altamente eletronegativa que captura muito rapidamente (em torno de picossegundos) o elétron do polímero, ficando então negativamente carregado, deixando o polímero com carga positiva. Em geral, essas moléculas aceitadoras de elétrons são derivadas de fulerenos. Essas cargas elétricas, uma vez livres são transportados em direção aos respectivos eletrodos, pela ação de uma voltagem interna do dispositivo, denominada de "*built-in voltage* - V_{bi} ". O valor do V_{bi} é determinado, em primeira aproximação, pela estrutura eletrônica dos elementos que compõem a célula heterojunção, ou seja, iniciando pelas funções trabalhos dos materiais metálicos que formam os eletrodos até as energias HOMO e LUMO dos elementos da camada ativa (Fig. 2.11b). Essa dissociação pode depender também da ação de um campo externo aplicado, assim como da temperatura em que se encontra o dispositivo. É bom destacar que a estrutura morfológica da camada ativa é uma mistura homogênea nanoestruturada constituída pelo polímero e pelo derivado de fulereno. A distância média entre duas interfaces dessa mistura bifásica fica em torno de 20 nm.

Figura 2.11- a) Fórmulas estruturais do PCBM e do rr-P3HT, e da transferência eletrônica do rr-P3HT ao PCBM; e b) diagrama de bandas para uma transferência eletrônica fotoinduzida entre um polímero semiconductor e um fulereno.

A Figura 2.12 mostra a estrutura dos níveis energéticos de uma célula tendo como componente um único material orgânico semiconductor. Fica então claro que um dos eletrodos é o injetor de buracos, pela proximidade energética entre sua função trabalho e o HOMO da molécula, enquanto que o outro é injetor de elétrons devido aos valores próximos entre a energia do LUMO e a função trabalho do metal. A figura indica também onde localizam-se nesse diagrama a afinidade eletrônica χ e o potencial de ionização IP do sistema orgânico. Já a Figura 2.13, estende essa representação para o caso em que a camada ativa é bifásica, ou seja, composta de um material doador (D) e um aceitador (A). Desta forma cria-se uma heterojunção interna entre o polímero A e a molécula D. Esta heterojunção é formada através da utilização de dois materiais com diferentes valores de afinidade eletrônica e potencial de ionização. Esta diferença de níveis energéticos favorece então a dissociação do éxciton: o elétron poderá ser aceito pela espécie com a maior afinidade eletrônica e o buraco pelo material com o menor potencial de ionização.

Figura 2.12 –Esquema ilustrativo do funcionamento de uma célula fotovoltaica. Após a irradiação o elétron é promovido ao LUMO, levando a formação de um buraco no HOMO. Os elétrons são coletados no eletrodo de Al e os buracos no eletrodo de ITO. Φ : função trabalho; χ : afinidade eletrônica; IP : potencial de ionização; E_g : energia da banda proibida

Fonte: [23]

Figura 2.13: Dissociação do éxciton na interface doador / aceitador

Fonte: [23]

2.6.1 Bulk Heterojunction-BHJ

Os polímeros condutores criaram, como já mencionado acima, perspectivas a aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos orgânicos, incluindo a promissora área de células solares orgânicas. Dentre as estruturas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos a que tem mostrado ser a mais promissora é, também como já destacamos acima, a de heterojunção de volume (*Bulk Heterojunction* - BHJ) [24-26]. A fase polimérica (doadora) ao absorver a luz forma um éxciton que migra por difusão até a interface com o sistema eletronegativo (aceitador), e por transferência do elétron ao sistema aceitador o éxciton dissocia-se, deixando a carga positiva na fase polimérica e o elétron na fase aceitadora. Uma combinação padrão

dessas duas fases, que proporcionou um avanço considerável na área de fotovoltaicos orgânicos, é a formada pelo poli (3-hexil tiofeno) régio-regular (rr-P3HT) e pelo [6,6]-*fenil-C61*-ácido butírico-metil éster (PCBM).

O impressionante nas células tipo BHJ fica por conta da perfeita formação de um sistema bifásico nanoestruturado que além de permitir a formação dos estados excitônicos (éxcitons) na estrutura polimérica, facilita sua migração por difusão até a interface com o PCBM, onde o éxciton dá lugar à formação de um estado de transferência de carga (*CTC-Charge Transfer State*), no qual a carga positiva, residindo na fase polimérica, fica presa por atração coulombiana à negativa que se encontra na fase do PCBM [27,28]. Depois de algum tempo, e estimulado pelo campo externo aplicado a células, o *CTC* se desfaz gerando cargas positivas e negativas que são posteriormente coletadas pelos eletrodos.

No entanto, novas estruturas moleculares copoliméricas, como a PBDTTT-EFT, combinadas com PC71BM, mostradas na Figura 2.14, têm apresentado excelente resultados [29], quando formado na estrutura da Figura 2.14c, tendo como camada transportadora de buracos o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) complexado com o poliestireno sulfonado (PSS).

Figura 2.14: a) PBDTTT-EFT: Poli[(4,8-bis-(2-etilhexiloxi)-benzo[1,2-b:4,5-b'])(ditiofeno)-2,6-diyl-alt-(4-(2-etilhexanoil)-thieno [3,4-b]tiofeno)-2,6-diyl]; b) PC71BM; e c) estrutura eletrônica de uma célula ITO/PEDOT:PSS/PBDTTT-EFT/PC71BM/LiF:Al

Fonte: [30]

É bom destacar que além das células do tipo BHJ são também pesquisadas as denominadas de heterojunção bicamada (bilayer), ou seja, aquelas formadas por uma camada ativa dupla, uma puramente do polímero doador e a outra das moléculas aceitadoras. A primeira estrutura de bicamada foi reportada por Tang em 1986 [31], e o dispositivo se caracteriza pela interface bem definida entre o material doador de elétrons e o aceitador. Contudo, a eficiência destes dispositivos é limitada pela geração de cargas, que nesta

arquitetura, se dá na interface entre doador/aceitador, que comumente se limita a cerca de 10 nm da interface, e apenas os éxcitons criados nesta distância podem se converter em cargas livres, levando a baixa eficiência. A célula do conceito de BHJ foi, portanto, uma evolução da de bicamada. Deste modo, pode-se aproveitar um número bem superior dos éxcitons formados em todo o volume, já que a área de contato D-A aumenta consideravelmente na BHJ. A Figura 2.15 mostra comparativamente as duas arquiteturas descritas.

Figura 2.15 – Arquiteturas típicas de dispositivos fotovoltaicos: a) bicamada; b) heterojunção em blenda dispersa

Fonte: [32]

A Figura 2.16 mostra um esquema da estrutura física de uma célula do tipo BHJ. A luz penetra pelo eletrodo de ITO, por exibir uma excelente transmissibilidade na região UV-Vis-IR, passa pela camada transportadora de buracos, o PEDOT:PSS igualmente transparente, e vai ser fortemente absorvida na camada ativa. O elemento que mais absorve a luz é o polímero eletrônico.

Figura 2.16– Representação simplificada de um dispositivo fotovoltaico típico

Fonte: [12]

A Figura 2.17 ilustra passo a passo cada mecanismo físico que ocorre na camada ativa que resulta na resposta fotovoltaica de uma célula BHJ. O primeiro fenômeno é o da absorção

de um fóton com a conseqüente formação de um estado excitado, o éxciton molecular. Esse éxciton é formado por um par ligado elétron-buraco de elevada instabilidade com um tempo de vida inferior a picossegundo. Esse par difunde-se até atingir a interface D-A, onde se dissocia formando um novo estado ligado denominado de “*Charge Transfer State – CTS*”. No *CTS*, diferentemente do éxciton, a carga positiva fica localizada na região doadora (polímero) e a negativa na aceitadora. Após a dissociação do *CTS* ocorre então a geração de cargas livres, e sob a ação da tensão interna V_{bi} , os elétrons viajam através da região A até o anodo, e os buracos até o cátodo pela região D. Mais detalhadamente: *i*) A incidência de um fóton com energia superior a E_g causa a fotoexcitação na molécula e a conseqüente formação do éxciton: um par elétron/buraco (e^-/h^+) ligado; *ii*) Os éxcitons se difundem na camada ativa até alcançar a região de interface, ou seja, no limite das fases doador/PCBM. Materiais orgânicos têm estados excitados localizados, e os éxcitons formados tem um curto caminho de difusão (10-20 nm) e tempo de vida da ordem de nanossegundos; *iii*) Então, ocorre a dissociação dos éxcitons na interface, definida pelo potencial de ionização do polímero conjugado e a afinidade eletrônica do material aceitador. Após a dissociação ocorre a migração das cargas, que ocorre via condução nas regiões conjugadas do doador (intramolecular) ou via tunelamento (intermolecular); *iv*) Os portadores de carga são então coletados pelos eletrodos [33].

Figura 2.17 – Heterojunção típica de um dispositivo OPV em que: *i*) radiação incidente com energia superior a E_g e formação do éxciton; *ii*) difusão do éxciton na camada ativa; *iii*) separação do par ligado e formação das cargas livres; *iv*) cargas são coletadas nos eletrodos.

Representação eletrônica

Fonte: [32]

Dentro desta perspectiva, torna-se clara a necessidade de otimizar a absorção dos fótons solares pelos polímeros condutores, de modo a aproveitar a região de maior irradiância espectral do sol, que se localiza na região do infravermelho próximo. E este é um dos principais desafios, já que os polímeros conjugados possuem altos *band gaps*, na grande maioria superiores a 2 eV (620 nm), limitando a absorção da radiação solar em 30% por estes materiais.

A construção de um dispositivo OPV com bom desempenho deve levar em conta um balanço cuidadoso de três parâmetros fundamentais medidos no dispositivo fotovoltaico típico: a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), O potencial de circuito aberto (V_{oc}) e fator de preenchimento (*Fill Factor-FF*). Estes parâmetros governam a eficiência de conversão de energia, conhecida como *PCE (Power Conversion Efficiency)*, dado pela equação:

$$PCE = \frac{V_{OC} \cdot J_{SC} \cdot FF}{P_{IN}} \quad (16)$$

Por convenção, o valor da eficiência de uma célula solar é dado pela razão da densidade máxima de potência produzida pelo dispositivo (P_{max}) pelo total de densidade de potência de incidência (P_{in}), ambas em Wm^{-2} , sendo a última dada pela integração do espectro solar nas condições AM1.5 (condição padrão de insolação) o qual tem valor de $1000 W/m^2$.

Em 2006, Scharber [34] propôs um modelo simplificado, voltado para avaliação preliminar da eficiência de uma célula solar OPV com arquitetura BHJ hipotética, e com base neste método, são previstos materiais com *PCE* que ultrapassam 10%. O modelo requer apenas a energia dos níveis de fronteira do polímero doador, HOMO e LUMO, e utiliza como constantes o *FF* e a eficiência quântica externa (0,65 ambos). O objetivo desta aproximação é facilitar a análise, eliminando fatores que desempenham função secundária na eficiência do dispositivo fotovoltaico. O modelo de Scharber calcula a eficiência fotovoltaica em considerando-se que a voltagem de circuito aberto é dada pela equação empírica:

$$V_{oc} = \frac{1}{e} (E_{HOMO}^{Doador} - E_{LUMO}^{Aceitador}) - 0,3V \quad (17)$$

de onde é possível construir um diagrama de contorno, expressando o *PCE* em função da energia do LUMO e de E_g polimérico (Fig. 2.18).

Figura 2.18 - Diagrama de contorno mostrando o *PCE* calculado (linhas de contorno e cores) vs energia de LUMO e E_g . Diagrama esquemático com o PCBM como aceitador

Fonte: [34]

De acordo com esta equação, pode-se estimar o *PCE* de uma célula OPV em função do polímero a ser utilizado na camada ativa do dispositivo, baseando-se somente na energia do LUMO e de E_g polimérico. Usualmente esta previsão era realizada com base em dados experimentais, obtidos por voltametria cíclica. Neste contexto, tornam-se desejáveis as metodologias presentes na química computacional, porque em princípio, elas podem prever as propriedades eletrônicas de polímeros que ainda não foram sintetizados.

3. Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Primeiro vamos indicar a procedência dos principais materiais e moléculas usadas na fabricação dos dispositivos estudados nesta tese. O substrato flexível de politereftalato de etileno, doravante designado simplesmente por PET, e recoberto por óxido de índio-estanho (ITO), foi obtido da empresa *KINTEC*. As folhas comerciais eram de dimensões 300 x 0.175mm x 1m, e resistência nominal de folha de 6 Ω /sq. Em nossa manipulação recortamos pequenos retângulos de área 16 x 21 mm. A camada transportadora de buracos que usamos foi feita da mistura polimérica de poli(3,4-etilenodióxido-tiofeno) com poliestireno-sulfonado, comumente chamada de PEDOT:PSS, a qual foi adquirida da empresa *Baytron*, cuja estrutura química é apresentada na Figura 3.1. Trabalhamos com duas camadas ativas. A primeira formada pelo polímero regioregular poli(3-hexiltiofeno) (rr-P3HT) e pelo derivado do fulereno, butirato de metilado fenil- C_{60} (PC₆₁BM), ambos adquiridos da *Sigma-Aldrich*, e cujas estruturas químicas são apresentadas na Figura 3.2. O segundo dispositivo foi à base de poli[(4,8-bis-(2-etilhexiloxi)-benzo[1,2-b:4,5-b'] (ditiofeno)-2,6-diyl-alt-(4-(2-etilhexanoil) - thieno [3,4-b]tiofeno)-2,6-diyl] (PTB7-Th ou PBDTTT-EFT) com o derivado do fulereno o [6-6]-fenil- C_{71} -butanoato de metila (PC₇₁BM). O PTB7-Th foi adquirido pela empresa *Solamer Energy*, e o PC₇₁BM pela *American Dye Source* (ADS). As estruturas químicas do PTB7-Th e do PC₇₁BM são mostradas na Figura 3.3.

O cátodo do dispositivo foi composto por uma camada de cálcio (Ca) e uma de alumínio (Al) e as etapas de deposição de cada camada serão descritas em detalhes no próximo capítulo.

Figura 3.1 – Estrutura química do PEDOT:PSS

Fonte: [30]

Figura 3.2 – Estruturas químicas do P3HT (a) e do PC₆₁BM (b)

Fonte: [30]

Figura 3.3 – Estruturas químicas do PTB7-Th (a) e do PC₇₁BM (b)

Fonte: [30]

3.1.1 Polietileno Tereftalato (PET)

O polietileno tereftalato (PET) é um poliéster que possui um grupo funcional éster na sua cadeia principal, como mostra a figura 3.4, e possui propriedades termoplásticas, isto é, pode ser reprocessado diversas vezes pelo mesmo ou por outro processo de transformação. Quando aquecidos a temperaturas adequadas, esse plástico amolece, funde e pode ser novamente moldado. Esse polímero é hoje um dos termoplásticos mais fabricados no mundo, devido a suas inúmeras aplicações, sendo a mais popular no uso de garrafas de refrigerantes, sendo conhecidas como garrafas PETs. Porém, sua origem na indústria de transformação iniciou-se na fabricação de fibras têxteis. Devido à conjunção de uma série de propriedades (resistências mecânicas e químicas, baixa permeabilidade a fluidos, transparência, etc.) folhas de PET vêm sendo aplicadas em substratos na área da eletrônica, e é um material promissor na área de eletrônica impressa.

Figura 3.4 - Estrutura química de uma unidade monomérica do polietileno tereftalato

Fonte: [30]

3.1.2 Aditivo 1,8-diodooctano (DIO)

A morfologia da camada ativa de um dispositivo fotovoltaico pode ser modificada por diversos fatores como o tipo de solvente utilizado no preparo da solução, a concentração da solução, a espessura do filme bifásico da camada ativa, o tratamento térmico, o tempo de secagem, etc. Recentemente, alguns trabalhos têm mostrado que a adição de moléculas de hidrocarbonetos como aditivo em solventes para os componentes da camada ativa (moléculas doadoras e aceitadoras) melhora consideravelmente a eficiência das células orgânicas do tipo BHJ [35]. Um aditivo comumente utilizado nas soluções de camadas ativas das células solares BHJ à base de PTB7:PC₇₁BM é a do DIO (diodooctano) cuja estrutura química é apresentada na Figura 3.5. A adição de 3% de DIO em volume (v%/v%) tem mostrado uma melhora significativa no desempenho desses dispositivos [36-39]. Seguindo esta linha, neste trabalho

utilizamos 3% de DIO (1,8 diodooctano) na camada ativa bifásica (PBDTT-FTTE:PC₇₁BM), e o papel do DIO na solução leva a uma melhor dissolução dos agregados de PC₇₁BM, facilitando a sua intercalação dentro do PBDTT-FTTE durante o processo de formação do filme, evitando assim o surgimento e a segregação de grandes domínios de PC₇₁BM, melhorando a cristalinidade do filme polimérico. Isto resulta numa maior área de contato (interface) entre o polímero (absorvedor de luz) /fulereno (aceitador de elétrons) do filme bifásico aprimorando o desempenho do dispositivo fotovoltaico [40-42]. A Figura 3.6 ilustra como ocorre esse processo na morfologia final do filme produzido. Sem a adição do DIO aditivo, há a formação de agregados de PC₇₁BM que chegam a atingir um volume de aproximadamente 150 nm de diâmetro, os quais são constituídos por um número de agregados menores que exibem diâmetros em torno de 40 nm. A adição de DIO à solução desfaz a formação dos agregados maiores, levando à formação de um filme mais homogêneo no qual os agregados menores ficam distribuídos regularmente na morfologia da matriz polimérica (Fig. 3.6) [43-44]. Essa nova morfologia aumenta a superfície de contato entre as moléculas doadoras e aceitadoras, aumentando a probabilidade de geração de portadores livres através de um maior número de estados de transferência de carga (*CTS*) dissociados.

Figura 3.5 – Estrutura química do 1,8-diodooctano (DIO)

Fonte: [30]

Figura 3.6- Diagrama esquemático de moléculas PBDTT-EFFT e PC₇₁BM agregadas após a formação dos filmes em clorobenzeno sem DIO (esquerda) e com DIO (direita)

Fonte: [43]

3.2 Técnicas de fabricação e Caracterização

3.2.1 Ângulo de Contato e Energia de Superfície

As interações sólido-líquido são bastante importantes, pois estão relacionados com a eficiência de processos tais como lubrificação, autolimpeza, impressão, recuperação de óleos, entre outros. A molhabilidade das superfícies, uma propriedade fundamental das superfícies sólidas e revestimentos, é geralmente dependente da composição química, da topografia da superfície e das propriedades do líquido em contato. A sua caracterização está normalmente relacionada com a interação entre as interfaces de contacto sólido-líquido-vapor, que podem ser avaliadas pela equação de Young [45], através da medição do ângulo de contacto (θ) definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota de líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme esquematizado na Figura 3.7. A medida da molhabilidade fornece informações sobre a hidrofobicidade ($\theta > 90^\circ$) e hidrofiliabilidade ($\theta < 90^\circ$) das superfícies a partir de uma gota depositada sobre um substrato.

A equação de Young pode ser descrita por:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (18)$$

onde γ_{SV} é a energia de superfície da interface sólido-vapor, γ_{SL} é a energia de superfície da interface sólido-líquido, γ_{LV} é a energia de superfície da interface líquido-vapor e θ o ângulo de contacto.

Figura 3.7: Ângulo de contacto (θ) entre uma gotícula líquida e uma superfície plana rígida. Onde γ_{SL} corresponde à energia de superfície sólido-líquido, γ_{SV} corresponde à energia de superfície sólido-vapor e γ_{LV} corresponde à energia de superfície líquido-vapor.

Fonte: [46]

A equação de Young somente é válida quando o sistema está em equilíbrio, sendo adequada para caracterizar apenas superfícies sólidas perfeitas, ou seja, planas e homogêneas, assumindo que a molhabilidade da superfície apenas provem de propriedades químicas. Entretanto, grande parte das situações de ocorrência do fenômeno de umedecimento corresponde a situações fora do equilíbrio. Normalmente as amostras têm rugosidade superficial. Devido a este fator foram apresentados por Wenzel [47] e por Cassie-Baxter [48] dois modelos que adicionam o parâmetro da rugosidade à equação de Young.

No modelo de Wenzel assume-se a molhabilidade provem da química da superfície aliada à rugosidade, e que o líquido penetra nas irregularidades da superfície ficando em contacto com a superfície sólida. Com o aumento da rugosidade, a área superficial sólida em contacto com o líquido aumenta, aumentando também as forças de interação com o líquido por unidade de área. Na equação 19 está representada a relação entre o ângulo de contacto de Wenzel (θ_w) e o ângulo de contacto de Young, que consiste na proporção de rugosidade (r) entre área superficial em contacto com o líquido e a área geométrica da superfície sólida.

$$\cos\theta_w = r\cos\theta \quad (19)$$

O modelo de Wenzel é representativo em sistemas sólidos homogêneos, mas para sistemas heterogêneos, onde estão envolvidos mais materiais, é necessário um modelo mais complexo. O modelo de Cassie-Baxter baseia-se no modelo de Wenzel, mas assume que existe uma superfície sólida rugosa preenchida nas cavidades por vapor e o líquido não penetra nessas cavidades estando o líquido em contacto com um composto sólido-vapor. Como a tensão superficial líquido-vapor é muito baixa a molhabilidade tende para valores mais baixos. Na equação 20 está representada a relação entre o ângulo de contacto de Cassie-Baxter (θ_{CB}) e o ângulo de contacto de Young, proporção de rugosidade (r) vista no modelo anterior, mas agora com o fator de sólido molhado pelo líquido (f). Caso este fator tenda para o valor um, a equação 20 iguala-se à equação 19.

$$\cos\theta_{CB} = rf\cos\theta + (f - 1) \quad (20)$$

Neste trabalho, as medidas de ângulo de contato foram realizadas em um goniômetro KSV, modelo CAM 200 (KSV Instruments, Finlândia) tendo PEDOT:PSS como líquido sonda. Gotas de PEDOT:PSS foram depositadas sobre a superfície do substrato de PET/ITO sem tratamento e com tratamento de PLASMA utilizando uma microseringa Hamilton. Os

ângulos foram calculados a partir da média de 3 gotas fotografadas em 30 frames por segundo.

Um aspecto importante na caracterização de filmes finos é a estimativa do caráter hidrofílico/hidrofóbico e da energia de superfície de cada arquitetura.

3.2.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) é uma ferramenta de análise topográfica de superfície a qual se baseia na microscopia de varredura por sonda [49]. As imagens obtidas com o AFM mostram a superfície da amostra que é responsável pela interface com outros materiais e que pode influenciar as propriedades do dispositivo. O microscópio trabalha em diferentes modos: modo contato, modo não contato e modo contato intermitente (*tapping*).

Num microscópio de força atômica a varredura de uma determinada superfície é realizada por meio de uma agulha fina (*Tip*), denominada ponta de prova, montada em uma haste que pode se mover (braço) (Fig.3.8). A superfície da amostra é “varrida”, podendo-se assim avaliar as forças de interação entre a agulha e a superfície em questão. Com a ajuda de recursos computacionais (softwares específicos), esses resultados são traduzidos em imagens em três dimensões e exibidas na tela de um computador.

Figura 3.8 - Representação esquemática (AFM)

Fonte: [50]

As forças envolvidas em tais interações podem ser de diversos tipos (forças de Van der Waals, forças eletrostáticas e forças capilares.), mas basicamente podem ser resumidas a dois

tipos fundamentais: as forças de atração e as forças de repulsão. Esses dois tipos de força caracterizam os modos básicos de operação de um AFM: o modo contato, o modo não-contato, respectivamente, além do modo contato intermitente. A dependência das forças entre o braço do microscópio e a superfície da amostra a ser analisada versus a distância entre a agulha e a amostra, é observada na curva de Van der Waals. A seguir estão discutidos os três modos básicos de operação de um AFM (Fig.3.9).

Figura 3.9- Modos de Contato (AFM)

Fonte: [50]

Quando o microscópio está operando no modo contato, a ponta de prova entra em um leve contato físico com a amostra que se deseja estudar. Um “scanner” varre suavemente a superfície de uma amostra (o *Tip* pode se mover ao longo da amostra ou a amostra pode se deslocar em relação ao *Tip*) e as forças de contato causam a deflexão do braço de acordo com as mudanças na topografia da amostra em questão. Na curva de Van der Waals pelo lado direito, podemos observar que os átomos da interface estão separados por uma distância grande, evidenciando uma força de atração fraca. A intensidade dessa atração vai aumentando à medida que o *Tip* e a amostra se aproximam, sendo que esse aumento deve continuar até que os referidos átomos estejam tão próximos ao ponto de seus elétrons comecem a se repelir eletrostaticamente. Essa repulsão eletrostática vai aumentando à medida em que a separação *Tip*/amostra continua a diminuir. A força vai a zero na situação em que os átomos da interface

são separados por uma distância de pouquíssimos angstroms. Quando a força total de Van der Waals se torna positiva (repulsiva), os átomos estão em contato. Para o modo contato, a curva de Van der Waals apresenta-se bastante íngreme. Em consequência, a força repulsiva de Van der Waals tende a neutralizar os efeitos da força que tenta fazer com que os átomos fiquem mais próximos. Para o AFM, isso significa que quando o braço empurra a agulha contra a amostra, o mesmo tende a se curvar, forçando os átomos da ponta a ficarem mais próximos da superfície da amostra. Além da força repulsiva de Van der Waals, outras duas forças estão geralmente atuando quando o microscópio está operando em modo contato: - uma força capilar exercida por uma camada fina ou gotícula de água usualmente proveniente do ar atmosférico - a força exercida pelo braço sobre a superfície da amostra. A força capilar faz com que as camadas de água se coloquem em torno da agulha, aplicando uma forte força atrativa, que tende a fazer com que a agulha fique em contato com a superfície. A intensidade dessa força depende muito da distância que separa agulha e amostra, mas geralmente possui valores da ordem de 10^{-8} N. A força exercida pelo braço pode ser comparada com a força de uma mola comprimida. É uma força variável, tendo seu valor e sinal (repulsivo ou atrativo) dependendo da deflexão do braço (da constante de sua mola). Assim, a força total que a agulha de prova exerce sobre a superfície da amostra é a soma da força capilar com a força exercida pelo braço, sendo a resultante das duas últimas balanceada pelas forças de Van der Waals atuantes na interface agulha/amostra. A intensidade da força total que age sobre a amostra varia entre 10^{-8} N (com o braço afastado da amostra) até cerca de 10^{-7} ou 10^{-6} N. A maioria dos microscópios do tipo AFM comerciais disponíveis hoje no mercado são capazes de detectar a posição do braço por meio de técnicas que utilizem interferência óptica. Existe também microscópios do tipo AFM que utilizam braços fabricados com material do tipo piezoresistivo, para que a deflexão possa ser detectada eletricamente. Em materiais piezoresistivos a tensão mecânica de deformação causa uma mudança na resistividade do mesmo.

O modo não-contato de um AFM, como no modo contato, pode ser usado para se efetuar medidas da topografia de semicondutores bem como de bons condutores elétricos ou dielétricos. No modo de operação não-contato de um AFM, o *Tip* de prova e a superfície da amostra a ser estudada são separadas a uma distância da ordem de 10 a 100 angstroms e as forças que atuam entre os átomos presentes em ambas são de muito baixa intensidade, geralmente da ordem de 10^{-12} N. Assim, é mais difícil medir as intensidades dessas forças quando o AFM opera no regime não-contato do que quando o mesmo está operando no

regime contato. Além disso, quando o microscópio estiver operando no modo não-contato, é necessário que se utilize um braço de maior rigidez, porque braços mais macios podem ser puxados e forçados a entrarem em contato com a amostra. Os pequenos valores de força e a maior rigidez do braço são fatores que dificultam a medição do sinal a ser enviado ao detector de posição. Assim, pode-se utilizar um esquema de detecção de corrente alternada para a operação do microscópio no modo não-contato. Com o sistema de detecção de corrente alternada, o sistema vibra numa frequência de ressonância, que, tipicamente, varia entre 100 e 400 KHz, com uma amplitude que pode variar de dez a centenas de angstroms. Quando a ponta vem para próximo da amostra, ocorrem variações na frequência de ressonância do sistema. As alterações na distância entre a superfície da amostra e a ponta de prova refletem as diferenças na topografia da superfície em questão (picos e vales).

Caso em que a amostra é macia e que pode ser danificada pelo arraste da ponta ou ainda ser contaminada pelo contato, existe a alternativa de se utilizar um microscópio do tipo AFM que possa operar no modo contato intermitente. O modo contato intermitente é muito similar ao modo não-contato, exceto que no modo intermitente a vibração da agulha do braço é trazida para mais próximo da amostra, sendo que esta última sofre toques suaves da agulha, porém esses toques não são contínuos. A região de operação do modo contato intermitente está indicada na curva de Van der Waals. Como no modo não-contato, no modo contato intermitente a amplitude de oscilação ou frequência de ressonância do braço muda em resposta a variação da distância agulha/amostra, sendo obtida uma imagem representativa da superfície monitorando-se essas variações. Algumas amostras podem ser melhor caracterizadas com o AFM operando no modo contato intermitente (*tapping*) do que quando o microscópio opera no modo contato ou não-contato, porque o primeiro elimina os efeitos de forças laterais entre a agulha e a amostra, o que representa uma limitação dos outros dois modos. Esse modo de operação pode ser mais eficiente, por exemplo, em casos em que se deseja representar superfícies em escalas muito grandes, pois esse modo é capaz de “acompanhar” maiores variações na topografia da amostra.

Nesse trabalho a superfície e a morfologia dos filmes foram analisadas empregando-se Microscopia de Força Atômica (AFM). Tais análises permitiram a observação da morfologia das amostras bem como obtenção da rugosidade da superfície. As medidas de rugosidade foram feitas diretamente na aquisição das imagens da microscopia de força atômica. A rugosidade utilizada é a rugosidade média. As análises por microscopia de força atômica foram realizadas no Laboratório de microscopia de ponta de prova do Grupo de Polímero Bernhard Gross. As análises de AFM foram feitas no modo de contato intermitente (*tapping*)

para evitar a deformação da superfície utilizando uma agulha retangular de silício com constante de mola 40N/m e frequência de oscilação livre de 330Khz. O microscópio de AFM é fabricado pela BRUKER e o modelo é o DIMENSION ICON com controladora NANOSCOPE V.

3.2.3 Espectroscopia Visível e Ultravioleta (UV-Vis)

A espectrofotometria visível e ultravioleta é um dos métodos mais usados em investigações analíticas para diversos materiais. É aplicada para determinações de compostos orgânicos e inorgânicos, como, por exemplo, na identificação do princípio ativo de fármacos. A espectroscopia de absorção molecular é valiosa para a identificação dos grupos funcionais na molécula. Mais importante, entretanto, são as aplicações da espectroscopia de absorção visível/ultravioleta para a determinação quantitativa de compostos contendo grupos absorventes. A região ultravioleta do espectro é geralmente considerada na faixa de 200 a 400 nm, e a região do visível entre 400 a 800 nm. As energias correspondentes a essas regiões são ao redor de 150 a 72 kcal.mol⁻¹ na região ultravioleta, e 72 a 36 kcal.mol⁻¹ para a região visível. Energias dessa magnitude correspondem, muitas vezes, à diferença entre estados eletrônicos de muitas moléculas. A absorção da região visível e ultravioleta depende, em primeiro lugar, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Como consequência, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada.

De um ponto de vista prático, o aspecto mais importante do cálculo quântico é a determinação de quantidade de luz que é absorvida pela amostra. Isto é descrito pela lei de Beer- Lambert, que dá a relação entre a intensidade da luz incidindo (I_0), e a intensidade da luz saindo (I) na amostra (Fig.3.10).

Figura 3.10 - Luz incidente e transmitida através da amostra.

Fonte: [51]

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = \varepsilon cl \quad (21)$$

A = absorvância

ε = absorvidade molecular ou coeficiente de extinção

c = concentração do material absorvedor

l = espessura da amostra da amostra através da qual a luz passa

Neste trabalho, as análises dos filmes depositados sobre o substrato de PET revestido com ITO por espectrofotometria visível e ultravioleta foram feitas utilizando um espectrofotômetro da marca Hitachi (Modelo U2900), com intervalo entre a região do ultravioleta (UV) e do visível (Vis) do espectro eletromagnético, de 190nm a 1100nm.

3.2.4 Perfilometria Mecânica

A perfilometria é uma técnica utilizada para análise de medidas das espessuras das amostras. Um perfilômetro nada mais é do que um equipamento que determina e mede o perfil da superfície do filme mediante o contato e deslizamento horizontal de uma ponta de diamante sobre a mesma exercendo uma força controlada (Fig.3.11). Devido à superfície rugosa dos filmes a ponta sobe e desce descrevendo a topografia da superfície sobre a qual desliza. A ponta é acoplada a um dispositivo eletromecânico denominado transformador diferencial linear variável (Linear Variable Differential Transformer: LVDT), que possui um núcleo magnético situado no eixo da agulha e detecta as variações verticais da superfície do filme, transformando-a em sinais elétricos (sinal analógico). Em seguida um conversor analógico/digital converte-o em sinal digital. O monitor do equipamento mostra o gráfico plotado com os sinais digitais da medida e o computador armazena os dados para uma futura análise.

Figura 3.11 - Representação esquemática do deslocamento do perfilômetro

Fonte: [52]

Neste trabalho, as medidas de espessura dos filmes finos foram realizadas através da técnica de perfilometria mecânica utilizando um perfilômetro da Vecoo, modelo Dektak II, no laboratório de eletrônica orgânica do Grupo de Polímero Bernhard Gross, fazendo de forma mecânica, com uma ponta metálica fina, um degrau no filme polimérico.

3.2.5 Spin Coating

A técnica de spin coating (Fig.3.12) consiste em depositar gotas da solução inicial sobre um substrato que é então acelerado rapidamente até a velocidade de rotação desejada. O líquido flui radialmente, devido à ação da força centrífuga, e o excesso é ejetado para fora da borda do substrato. A evaporação dos solventes mais voláteis no momento da deposição permite acelerar os processos de hidrólise e condensação iniciados, quando em contato com a umidade do ambiente [53].

Figura 3.12 - Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por spin coating

Fonte: [54]

Nesta técnica, a viscosidade da solução, o tempo e a velocidade de rotação são parâmetros importantes para a deposição de um filme estável e homogêneo. Essa técnica é muito utilizada na indústria de microeletrônica para a deposição de fotorresistentes [53].

Neste trabalho, as deposições dos filmes de PEDOT:PSS foram feitas por spin coating, a temperatura ambiente, utilizando uma frequência de rotação de 2000 rpm por 1min. No interior de uma *Glove Box* com N_2 , também por spin coating, os filmes de $P_3HT:PC_{61}BM$ e $PTB7-Th:PC_{71}BM$ foram depositados com frequências de rotações respectivamente de 500 rpm por 4min e 1000 rpm por 1min.

3.3 Técnicas de Medidas Optoeletrônicas

3.3.1 Medidas de Corrente - Tensão (J - V) no escuro

As medidas de J - V realizadas no escuro com os dispositivos fabricados tiveram por objetivo apresentar a característica retificadora e avaliar a qualidade do diodo produzido. Para isso foi usado um equipamento dedicado a tal medição: o *Source Meter Keithley 2400*. Para essas medidas os dispositivos foram colocados num porta-amostra e mantido sob atmosfera inerte. Um diodo é um dispositivo eletrônico de estrutura simples, mas construído de tal maneira que sua estrutura eletrônica, seja de homojunção ou de heterojunção, é tal que dificulta enormemente a passagem de corrente para voltagens negativas (modo reverso), ou seja, oferece uma alta impedância resistiva, mas permite a passagem de corrente no modo direto (voltagens positivas), sendo que a corrente nesse modo aumenta exponencialmente com a voltagem aplicada. A razão entre corrente direta e corrente reversa (I_D/I_R) para um dado módulo de tensão aplicada é um dos fatores que determina a qualidade do diodo e é denominada de fator de retificação do dispositivo. Em nosso caso, a faixa de voltagem aplicada ficou em geral entre $-2,0$ a $2,0$ volts.

3.3.2 Medidas de Corrente - Tensão (J - V) sob iluminação

As medidas J - V sob iluminação seguiram o mesmo procedimento das no escuro, usando mesmo equipamento *Source Meter Keithley 2400*. Porém elas foram realizadas sob iluminação solar padrão AM 1.5G, e para isso utilizamos um simulador solar *Oriel class AAA*. Tais medidas permite levantar a curva J - V que agora é uma superposição da corrente de diodo (no escuro) com a fotocorrente gerada pela luz. Da curva J - V no quarto quadrante obtém-se os parâmetros J_{sc} , V_{oc} , FF e a eficiência PCE do dispositivo. O simulador solar consiste de uma lâmpada de xenônio ligada a uma fonte de corrente e tensão para o controle da potência luminosa. Como o espectro da lâmpada de xenônio não é o mesmo da luz solar, um filtro AM 1.5G é utilizado para que a radiação espectral seja similar a solar. A iluminação utilizada foi a considerada padrão pela Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM) para caracterização de células solares. A definição do padrão é feita em relação ao ponto imaginário do Zênite e corresponde à radiação incidente de $100\text{mW}/\text{cm}^2$. Uma vez feito o ajuste da irradiância através de um medidor de potência realizou-se as medidas.

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Fabricação dos Dispositivos

4.1.1 Litografia

Na fig.4.1a se tem o substrato de PET recoberto por ITO protegido por uma película. Inicialmente, retirou-se a película de proteção do substrato de PET contendo ITO com uma pinça metálica (Fig.4.1b). Em seguida realizou-se a litografia, processo de remoção parcial do ITO de uma dada região do substrato de PET, usando cotonete umedecido em acetona, obtendo o substrato com a configuração desejada (Fig. 4.1c).

Figura 4.1 - Etapas de Fabricação do Dispositivo

Fonte: O autor

4.1.2 Deposição dos Filmes

A princípio submeteu-se os substratos de PET revestido com ITO (Fig. 4.1c) a um tratamento de superfície por plasma de O_2 a 30W durante 1 minuto para remover solventes e melhorar a sua molhabilidade. Na sequência, sobre o PET/ITO foi depositado por spin coating

uma camada de PEDOT:PSS (Fig. 4.1d), fazendo-se uso de uma dispersão aquosa a qual foi gotejada sobre o substrato sob uma rotação de 2000 rpm por 60 segundos, resultando numa espessura de aproximadamente 30 nm. Após a deposição aqueceu-se o PET/ITO/PEDOT:PSS a 80°C por 10 minutos no interior de uma Glovebox sob atmosfera inerte de nitrogênio, com controle de oxigênio (~ 5 ppm) e de vapor d'água (~ 10 ppm). As deposições das camadas ativas (P₃HT:PC₆₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM) também foram realizadas por spin coating dentro da Glovebox (Fig. 4.1e). A solução do P₃HT:PC₆₁BM foi feita tendo o 1,2-diclorobenzeno como solvente, e a mistura em igual proporção de massa de P₃HT e PC₆₁BM formaram com o solvente uma concentração de 40 mg/ml ficando em agitação por 3 horas a 60°C. A deposição foi feita a 500 rpm por 4 minutos, resultando num filme de aproximadamente 200 nm. Após essa etapa, fez-se tratamento térmico a 140°C durante 10 minutos para os substratos de camada ativa de P₃HT:PC₆₁BM. Para o filme de PTB7-Th:PC₇₁BM usou-se como solvente o clorobenzeno e a razão de massa entre os dois componentes, PTB7-Th e PC₇₁BM, foi de 1:1,5 em massa. A concentração nesse caso foi de 20 mg/ml a qual ficou em agitação por 3 horas a 70°C. A deposição foi feita a 1000 rpm por 1 minuto, sem posterior tratamento térmico, resultado num filme de aproximadamente 100 nm. Tanto a camada ativa quanto a solução de PEDOT:PSS foram filtradas em um filtro de PTFE com tamanho de poro de 0,45 µm antes da deposição. Foram preparadas também camadas ativas de PTB7-Th:PC₇₁BM que foram diluídas em clorobenzeno com 3% em volume de 1,8-diiodooctano (DIO).

Em seguida os substratos foram colocados em um suporte metálico contendo uma máscara de sombra, para que o metal a ser evaporado atinja somente áreas desejadas, fixado no topo da câmara de evaporação. Por fim, depositou-se por evaporação térmica 40 nm de Ca e 70nm de Al (eletrodo) em um vácuo da ordem de 10⁻⁶ mbar a uma taxa de evaporação de 5Å/s (Fig. 4.1.f). No fim do processo de fabricação cada substrato apresentou 3 dispositivos com área ativa de 7,510⁻² cm² cada um. O vácuo foi feito através de uma bomba turbo molecular enquanto que a evaporação térmica se deu pelo aquecimento do cadinho. A taxa de evaporação e a espessuras dos filmes de Ca e Al foram monitorados pelo medidor de espessura (cristal de quartzo). Assim, na Figura 4.2.a temos a estrutura física (PET/ITO/PEDOT:PSS/CAMADA ATIVA/Ca/Al) dos dispositivos fabricados e na Figura 4.2.b as estruturas eletrônicas correspondentes.

Figura.4.2- Estrutura física e eletrônica dos dispositivos fotovoltaicos: PET/ITO/PEDOT:PSS/CAMADA ATIVA/Ca/Al

Fonte: O autor

4.2 Caracterizações

4.2.1 Medidas de Ângulo de Contato

Os filmes de PEDOT:PSS são obtidos através de uma solução aquosa. Na geometria convencional, o filme é depositado sobre o substrato de ITO, o qual pode ser submetido à tratamentos (químicos ou plasma de O_2) que lhe conferem o caráter hidrofílico. Se a superfície for muito "hidrofóbica" corre-se o risco de a solução ser totalmente expulsa do substrato durante o protocolo de giro no spin coating. Optamos por usar a solução de PEDOT:PSS sobre a superfície do ITO ora sem tratamento térmico ora submetido a tratamento de plasma.

O gráfico mostrado na Figura 4.3 foi construído a partir da análise da variação do ângulo de contato nas 30 fotografias adquiridas no setup utilizado. Obviamente, durante os 30 segundos da medida pode ocorrer a evaporação do solvente e por consequência ocorre variação no volume da gota, entretanto, ressaltamos que nossa intenção aqui não é o de conduzir um estudo detalhado, mas nos dar uma noção do que acontece nas interfaces envolvidas.

Para a superfície do ITO sem tratamento (em vermelho) verificou-se que o valor médio para o ângulo de contato foi de aproximadamente 104° (Fig.4.3), o que caracteriza um sistema "hidrofóbico", de modo que a solução de PEDOT:PSS não a molhou (Fig. 4.3a). Numa tentativa de aumentar a molhabilidade fez-se sobre a superfície do ITO tratamento de

plasma a uma potência de 30W por 30s, 1min e 90s. Para 30s (em verde) o ângulo de contato médio passou a ser de 30° (Fig.4.3), o que melhorou a molhabilidade da superfície do ITO (Fig. 4.3b). Em 1min (em azul) o valor médio para o ângulo de contato diminuiu, ficando abaixo de 20° (Fig.4.3), o que aumentou em muito o caráter hidrofílico da interface ITO/PEDOT:PSS (Fig. 4.3c). E finalmente, ao contrário do que se esperava, para 90s (em alaranjado) o ângulo de contato médio apresentou valor em torno de 20° (Fig.4.3) reduzindo a molhabilidade em relação à situação anterior (Fig. 4.3d).

Assim, em nosso trabalho, procedemos a deposição dos filmes de PEDOT:PSS sobre ITO submetido a tratamento de plasma a 30W por 1min. Os filmes da camada ativa foram depositados diretamente sobre PEDOT:PSS uma vez que essa interface apresentou boa molhabilidade. Estes filmes foram submetidos à análise por AFM para checar a rugosidade superficial já que este é um fator que pode influenciar a deposição da camada seguinte.

Figura 4.3: Variação temporal da molhabilidade da solução de PEDOT:PSS sobre a superfície do ITO

4.2.2 Medidas de Perfilometria Mecânica

As medidas de espessura dos filmes finos de PEDOT:PSS e da camada ativa foram realizadas logo após a deposição através da técnica de perfilometria mecânica utilizando um perfilômetro da Vecoo, modelo Dektak II. Esta técnica consiste em medir o perfil de uma sessão que compreende a região de um degrau feito manualmente com o auxílio de uma ponta fina. Assim, para os filmes de PEDOT:PSS encontramos espessura de aproximadamente 30 nm. Os filmes de P3HT:PC₆₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM apresentaram respectivamente espessura em torno de 200 nm e 100 nm. A espessura foi obtida pela diferença de altura entre o filme e o substrato, na base do degrau.

4.2.3 Medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM)

O desempenho das células solares orgânicas depende fortemente das propriedades das interfaces entre as diversas camadas que compõem cada dispositivo. Após a escolha meticulosa de cada camada, compreendendo os materiais dos eletrodos, das camadas intermediárias e sobretudo da camada ativa fotovoltaica, as quais exigem compatibilidade eletrônica para o bom funcionamento elétrico da células e (in)compatibilidades químicas para o preciso processamento, a morfologia interfacial é o item que tem o papel de principal coadjuvante em busca da melhor performance da célula solar do tipo heterojunção de volume. A literatura é farta de exemplos que correlacionam o papel das interfaces como responsáveis de efeitos deletérios em células fotovoltaicas [55]. O aumento da perda de portadores fotogerados devido a recombinações de interface e acúmulo de portadores nas interfaces causando barreiras de potencial que afetam o transporte eletrônico são causadoras do efeito S-Kink nas curvas de corrente-voltagem sob iluminação, levando a uma queda considerável na eficiência de conversão de potência do dispositivo [56]. No entanto, uma compreensão mais detalhada dos efeitos da interferência da morfologia das camadas sobre as propriedades optoeletrônicas nesses dispositivos ainda é um grande desafio. Sobretudo devido ao fato de que as camadas exibem espessuras nanométricas.

Uma técnica acessível e que pode oferecer informações relevantes sobre o estado morfológico da superfície de cada camada depositada é a da microscopia de ponte de prova, mais especificamente a microscopia de força atômica (AFM). Nessa direção apresentamos

abaixo uma série de imagens topográficas obtidas pelo modo "tapping" de AFM das superfícies de cada camada que compõe a célula solar em estudo, logo após sua deposição. A primeira camada a ser analisada é a do ITO depositado sobre PET, esta já obtida comercialmente. Mostramos na Figura 4.4 duas imagens de AFM do ITO, uma na qual o campo de varredura foi de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ e outra de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Ambas mostram que a textura do ITO comercial depositado em PET é bastante uniforme, e da imagem $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ é possível, numa observação mais apurada, ver que há formação de pequenos agregados de dimensões que não ultrapassam 100 nm de diâmetro, podendo ser formação de nanoesferas ou de cristalização em forma de octaedro [57]. A rugosidade média quadrática (RSM) obtidas foram de $\sim 2,7 \text{ nm}$ e $\sim 2,5 \text{ nm}$ respectivamente para as imagens de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ e de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

Figura 4.4 - Imagem de AFM de um filme de ITO depositado sobre PET

Fonte: O autor

O primeiro passo na construção da célula fotovoltaica, após a limpeza do ITO, foi a deposição da camada de PEDOT:PSS. A Figura 4.5 também mostra duas imagens topográficas de AFM, com os campos de varredura de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ e de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. A textura é agora menos granulosa e "áspera", e com rugosidade de $\sim 1,2 \text{ nm}$ para a imagem $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ e de $\sim 1,1 \text{ nm}$ para a de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Estudos detalhados envolvendo microscopias eletrônicas e AFM mostraram que filmes de PEDOT:PSS apresentam em geral uma estrutura granular, sendo os grãos, de diâmetro médio em torno de 50 nm, ricos em PEDOT em seu interior envolto por uma camada de PSS de aproximadamente 7 nm de espessura [58]. É possível identificar na Figura 4.5 (imagem $2 \times 2 \mu\text{m}^2$) grãos dessa dimensão, mas a

topografia, apesar de mais lisa, não diferiu muito daquela do ITO da Figura 4.4 (imagem $2 \times 2 \mu\text{m}^2$). Tradicionalmente faz-se um tratamento térmico na camada de PEDOT:PSS depositado para garantir a plena evaporação da água, que é o solvente dessa etapa, a qual pode ser deletéria à camada ativa. As imagens de AFM mostradas na Figura 4.6 foram obtidas com a mesma amostra da Figura 4.5, agora aquecida a 80°C por 10 minutos. Nesse caso, não houve alteração significativa na rugosidade do filme.

Figura 4.5 - Imagem de AFM de um filme de PEDOT:PSS depositado sobre PET/ITO

Fonte: O autor

Figura 4.6 - Imagem de AFM de um filme de PEDOT:PSS (com tratamento térmico) depositado sobre PET/ITO

Fonte: O autor

Na sequência foi depositado o filme da camada ativa, o PTB7-Th:PC₇₁BM sem DIO, cujas imagens de AFM são mostradas na Figura 4.7. As rugosidades obtidas foram de $\sim 1,5$ nm para a imagem $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ e de $\sim 1,4$ nm para a de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Não houve, portanto, uma grande variação da rugosidade dos filmes, e podemos inferir de que, em nosso processamento, a rugosidade é um fator que não deve prejudicar o desempenho das células fabricadas. A morfologia da camada ativa de uma célula do tipo BHJ é de extrema relevância à performance do dispositivo. A baixa rugosidade, $\sim 1,5$ nm na escala $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ e $\sim 1,4$ nm na escala $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ atestam uma morfologia adequada a um bom dispositivo. Análises de microscopia ótica combinada com de eletrônica de transmissão mostraram que filmes de PTB7-Th:PC₇₁BM tendem a formar aglomerados micrométricos e indicaram que as moléculas de PC₇₁BM formam pequenos aglomerados de 30 a 40 nm de diâmetro, sendo bem dispersos na matriz polimérica [59]. A homogeneidade na textura da superfície observada na Figura 4.7 e a identificação de um grande número de partículas minúsculas estão de acordo com o observado pelo artigo da referência [59].

Figura 4.7 - Imagem de AFM de um filme de PTB7-Th:PC₇₁BM sem DIO depositado sobre o PEDOT:PSS (com tratamento térmico)

Fonte: O autor

Em seguida foi depositado o filme de Ca/Al sobre a camada ativa PTB7-Th:PC₇₁BM sem DIO, cujas imagens de AFM são mostradas na Figura 4.8. As rugosidades obtidas foram de $\sim 6,7$ nm para a imagem $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ e de $\sim 6,1$ nm para a de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

Figura 4.8 - Imagem de AFM de filme Ca/Al depositado sobre PTB7-Th:PC₇₁BM sem DIO

Fonte: O autor

Num outro momento depositou-se o filme da camada ativa, o PTB7-Th:PC₇₁BM com DIO, sobre o PEDOT:PSS (com tratamento térmico), cujas imagens de AFM são mostradas na Figura 4.9. As rugosidades obtidas foram de $\sim 1,3$ nm para a imagem $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ e de $\sim 1,1$ nm para a de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ o que está de acordo com alguns autores [60].

Figura 4.9 - Imagem de AFM de um filme de PTB7-Th:PC₇₁BM com DIO depositado sobre o PEDOT:PSS (com tratamento térmico)

Fonte: O autor

Depois depositou-se o filme de Ca/Al sobre a camada ativa PTB7-Th:PC₇₁BM com DIO, cujas imagens de AFM são mostradas na Figura 4.10. As rugosidades obtidas foram de $\sim 5,7$ nm para a imagem $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ e de $\sim 5,6$ nm para a de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

Figura 4.10 - Imagem de AFM de filme Ca/Al depositado sobre PTB7-Th:PC₇₁BM com DIO

Fonte: O autor

No entanto, foi observado que uma limpeza final do filme de PTB7-Th:PC₇₁BM com DIO usando metanol logo após sua deposição melhorou o desempenho final do dispositivo fotovoltaico (caracterização elétrica mostrada no Cap. 5). Esta melhora pode estar relacionada, pelo menos em parte, com a diminuição da rugosidade após a limpeza com metanol. As imagens de AFM do PET/ITO/PEDOT:PSS/ PTB7-Th:PC₇₁BM com Dio após a limpeza com metanol na Figura 4.11 mostram que houve uma ligeira queda no valor da rugosidade, chegando abaixo de 1 nm, o que pode explicar a melhora do desempenho da célula.

Figura 4.11 - Imagem de AFM de um filme de PTB7-Th:PC71BM com DIO após a limpeza com L-metanol depositado sobre o PEDOT:PSS

Fonte: O autor

Posteriormente foi depositado o filme de Ca/Al sobre a camada ativa PTB7-Th:PC₇₁BM com DIO após a limpeza com metanol, cujas imagens de AFM são mostradas na Figura 4.12. As rugosidades obtidas foram de $\sim 5,2$ nm para a imagem $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ e de $\sim 5,1$ nm para a de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

Figura 4.12 - Imagem de AFM de filme Ca/Al depositado sobre PTB7-Th:PC71BM com DIO após a limpeza com metanol

Fonte: O autor

4.2.4 Medidas de Espectroscopia Visível e Ultravioleta (UV-Vis)

Na mesma linha das análises por microscopia de AFM, obtivemos espectros de transmitância na região UV-Vis das camadas que compõem o dispositivo. É bem conhecido de que a quantidade de estanho em óxido de índio varia a transmissibilidade dos filmes produzidos, assim como a espessura do filme [61]. Nas melhores condições a transmitância, que é quase nula para comprimentos de onda abaixo de 300 nm, chega a mais de 80 % em torno de 500 nm. A Figura 4.13 mostra então a curva de transmitância do PET/ITO (curva vermelha), a qual mostra que a absorção é praticamente total para comprimentos de onda abaixo de 300 nm. A transmitância então aumenta consideravelmente com o aumento do comprimento de onda, exibe um ombro em torno de 380 nm, continua crescendo e atinge seu valor máximo em torno de 600 nm; e acima de 600 nm o que se observa é um lento decaimento à medida que penetra na região do infravermelho próximo. Filmes de PEDOT:PSS mostram que a absorção é baixa para comprimentos de onda abaixo de aproximadamente 460 nm, aumentando continuamente para comprimentos de onda maiores, em direção ao infravermelho [62]. As medidas de transmissão feitas com PEDOT:PSS depositadas sobre o ITO (curva verde) (Fig.4.13) em nosso laboratório modificam consideravelmente a resposta de transmitância do ITO. Nela o ombro acima mencionado parece desaparecer e o máximo de transmitância ocorre em torno de 450 nm, e para comprimentos de onda superiores a queda registrada apresenta uma leve inflexão em torno de 650 nm, mas o decréscimo persiste na região do infravermelho. Essa medida de transmitância foi repetida com o PET/ITO/PEDOT:PSS após o tratamento térmico (curva azul) (Fig.4.13) e o resultado foi exatamente o mesmo. Isto significa que o tratamento térmico não altera a absorção ótica do PEDOT:PSS na região UV-Vis. Esses resultados são concordantes com os da referência [61]. O PTB7-Th apresenta um mínimo de absorção em torno de 400 nm e um máximo na região compreendida entre 600 e 700 nm, como mostram os resultados da referência [63]. A curva de absorção do PC₇₁BM, no entanto, exibe um contínuo e acentuado decréscimo no intervalo que vai de 300 a 800 nm [64]. Essas duas últimas curvas de absorção somadas, a do PTB7-Th e a do PC₇₁BM (curva alaranjada) (Fig.4.13) explicam a queda na curva de transmitância quando essa camada ativa é depositada sobre o PEDOT:PSS, e também os dois picos na transmitância, em torno de 450 nm e 600 nm.

Figura 4.13 - Espectros de transmitância

Fonte: O autor

4.2.5 Medidas de Corrente - Tensão (J-V)

As medidas de $J-V$ foram realizadas nos dispositivos tanto no escuro quanto sob iluminação, com o uso do eletrômetro *Keithley* 2400 ao conectar seus terminais aos dispositivos colocados num porta-amostra. A faixa de tensão aplicada foi em média entre -2,0 V a 2,0 V. As medidas $J-V$ sob iluminação foram feitas através de um simulador solar *Oriel Class AAA* utilizando iluminação solar padrão AM 1.5G. No capítulo 5 apresentamos os resultados das medidas $J-V$ com os parâmetros J_{sc} , V_{oc} , FF e a eficiência do dispositivo.

5. Resultados e Discussão

5.1 Introdução

Um dos desafios mais recentes na área da eletrônica está em fabricar dispositivos e circuitos sobre substratos flexíveis. Isto porque, uma vez que dominada essa tecnologia a aplicação da eletrônica abre inúmeras perspectivas de novas aplicações. Uma dessas aplicações está na eletrônica de embalagem, a qual não exige alto desempenho nos dispositivos fabricados, mas sim certa robustez e tempo de vida de operação relativamente longo. As embalagens inteligentes exigem dispositivos flexíveis, e um diodo retificador é um elemento de extrema importância a circuitos em geral, assim como baterias para alimentar o circuito e também armazenar e transmitir informações. Transmissão de informações podem ser efetivadas, por exemplo, por meio de um dispositivo RFID (*Radio-frequency IDentification*). Células fotovoltaicas flexíveis podem ser a solução para a fonte de energia de alimentação do circuito. Dentro dessa perspectiva, nesse capítulo apresentamos os resultados das caracterizações eletrônicas dos diodos fabricados e medidas optoeletrônicas dos respectivos fotovoltaicos flexíveis. Serão apresentados passo a passo a melhora na eficiência que obtivemos através de alterações nos processamentos de fabricação. O primeiro dispositivo orgânico sobre substrato de PET/ITO que estudamos foi o fabricado com a camada ativa tradicional, o P3HT:PC₆₁BM. Apesar de ter fornecido boa resposta de retificação (*J-V* no escuro), o seu desempenho fotovoltaico não foi satisfatório. Construimos então dispositivos à base de PTB7-Th:PC₇₁BM, com os quais obtivemos respostas fotovoltaicas bem mais promissoras, apesar de retificação de diodo inferiores aos do P3HT:PC₆₁BM. Esses últimos fotovoltaicos tiveram melhora significativa em sua eficiência após tratamentos de processamento específicos, como relatado ao longo do capítulo. As curvas *J-V* foram plotadas utilizando o software ORIGIN 9.0.

5.2 Dispositivo PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Ca-Al

Na Figura 5.1(a) é mostrada a curva *J-V* no escuro em escala semilog do dispositivo PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Ca/Al, na qual pode-se observar uma boa resposta de retificação de diodo. A Figura 5.1(b) exibe o mesmo resultado na escala linear.

Pode ser visto que em $-1,5$ V, a corrente vale em torno de 10^{-4} mA/cm², ao passo que em $1,5$ V, ela vale aproximadamente 1mA/cm². Portanto, houve um fator de retificação considerável, da ordem de 10^4 . A corrente de saturação, porém, cresceu de aproximadamente 10^{-6} a $\sim 10^{-4}$ mA/cm² no intervalo de 0 a $-1,5$ V. Isto porém, não comprometeu o bom desempenho de retificação desse dispositivo.

Figura 5.1. Curva J-V no escuro na escala semilog (Fig.5.1(a)) e na Figura 5.1(b), em escala linear da OPV: PET/ ITO/PEDOT:PSS/ P3HT:PC₆₁BM/ Ca/ Al

Fonte: O autor

A Figura 5.2 apresenta as curvas de corrente no escuro e sob iluminação AM 1.5G de 100 mW/cm² da OPV: PET/ ITO/ PEDOT:PSS/ P3HT:PC₆₁BM/ Ca/ Al. Podemos observar que há uma boa resposta fotovoltaica, o que caracteriza o dispositivo como uma célula solar. No entanto, a corrente de curto-circuito (J_{sc}) é muito baixa, em torno de 0,7 mA/cm². O potencial de circuito aberto (V_{oc}) é próximo de 0,6 V, que é um resultado razoável uma vez que a voltagem *built-in* (V_{bi}) desse tipo de célula, em substrato rígido, é estimada em torno de 1,2 V [65]. O fator de preenchimento, parâmetro importante para a caracterização, é próximo de 0,45. Usando a equação 5, a eficiência calculada ficou em torno de 0,2%, que é valor muito baixo. É interessante notar que no terceiro e quarto quadrantes, o efeito da luz é majoritário sobre o resultado, ou seja, a fotocorrente de saturação é bem maior que a corrente reversa do diodo. Por outro lado, vemos no primeiro quadrante um efeito claro de fotocondutividade. Isto é, a inclinação da curva sob iluminação é mais íngreme que a do escuro, mostrando que a condutividade tirada pela derivada dI/dV , ponto a ponto, é maior sob iluminação. Isso é esperado, uma vez que a densidade de portadores é bem maior devido à fotogeração de portadores livres. Ou seja, a corrente gerada pela luz mantém bastante influência sobre a

curva J - V na região do terceiro (fotocondutividade) e quarto (efeito fotovoltaico) quadrantes. Na literatura [66] encontramos dispositivos fotovoltaicos com semelhante arquitetura que foram fabricados e caracterizados usando substratos de PET revestido com ITO com resistência de folha de $60\Omega/\text{sq}$ com uma área ativa de $0,25\text{cm}^2$ e camada ativa de P3HT:PC₆₁BM (1:3%peso) obtendo os seguintes parâmetros: $V_{oc} = 0,6\text{ V}$, $J_{sc} = 6,61\text{ mA/cm}^2$, $FF = 0,39$ e $\eta = 1,54\%$. Observamos que o dispositivo deste trabalho apresenta uma corrente de curto ($0,72\text{ mA/cm}^2$) inferior ao da literatura ($J_{sc} = 6,61\text{ mA/cm}^2$). Acreditamos que essas diferenças estão relacionadas a diferentes técnicas de processamento, tendo como consequência diferenças na morfologia dos filmes resultante. Outro fator que tem papel importante no rendimento da célula fotovoltaica é a qualidade do ITO depositado sobre PET, ou melhor, o valor da resistência superficial de folha do ITO. Esse parâmetro é difícil de controlar visto que o PET/ITO é adquirido comercialmente. A razão entre os componentes P3HT e PC₆₁BM também pode influenciar no resultado final. Em nosso caso, a camada ativa foi composta pela razão 1:1% em peso de ambos, enquanto que o dispositivo da literatura foi de 1:3% de peso de P3HT:PC₆₁BM. Porém, ambos os dispositivos apresentam o mesmo potencial de circuito aberto de aproximadamente 0.6V. Já o valor do fator de preenchimento do nosso dispositivo ($FF = 0,45$) é maior que o do dispositivo comparado ($FF = 0,39$). Concluimos que o dispositivo desenvolvido nesse trabalho não deixa de ser compatível com os estudados até o momento na literatura. Porém, como obtivemos resultados fotovoltaicos bem mais significativos com a estrutura PTB7-Th:PC₇₁BM, passamos a estudar essa estrutura, sem deixar de observar que o diodo de P3HT:PC₆₁BM mostrou-se muito promissor.

Figura 5.2. Curva J-V no escuro (em vermelho) e sob iluminação (em verde) AM 1.5G de 100 mW/cm² da OPV: PET/ ITO/PEDOT:PSS/ P3HT:PC₆₁BM/Ca/Al

Fonte: O autor

5.3 Dispositivo PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca-Al

O resultado de retificação de diodo do dispositivo PET/ ITO/ PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al são mostrados na Figura 5.3, com as curvas *J-V* no escuro na escala semilog (Fig. 5.3(a)) e na escala linear (Fig. 5.3(b)). Esse dispositivo também mostra a retificação de diodo, porém de qualidade inferior ao do P3HT:PC₆₁BM. Em -1,5 V, a corrente vale em torno de 5 mA/cm², ao passo que em 1,5 V, ela vale aproximadamente 500 mA/cm². Portanto, houve um fator de retificação da ordem de 100. A corrente reversa aumentou muito; a corrente registrada em zero volts foi próxima de 10⁻³ mA/cm², e alcançou 5 mA/cm², o que denota uma corrente de fuga considerável e negativa para um dispositivo retificador. Por outro lado, o comportamento da corrente direta mostrou ser compatível a de um diodo, crescendo cerca de 5 ordens de grandeza entre 0 e 1,5V, ou seja, uma ordem de grandeza a menos que o dispositivo com P3HT:PC₆₁BM.

Figura 5.3. Curva J-V no escuro na escala semilog (Fig.5.3(a)) e na Figura 5.3(b), em escala linear da OPV: PET/ ITO/PEDOT:PSS/ PTB7-Th:PC₇₁BM/ Ca/ Al

Fonte: O autor

A Figura 5.4 apresenta as duas curvas de corrente J - V do dispositivo PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/ Ca/ Al, a no escuro e a sob iluminação AM 1.5G de 100 mW/cm². Observa-se que se por um lado o comportamento desse dispositivo é inferior ao anterior, a resposta fotovoltaica dessa célula mostrou um desempenho bem melhor. A corrente de curto J_{sc} registrada foi próxima de 6,0 mA/cm², ou seja, quase uma ordem de grandeza maior que a do dispositivo de P3HT:PC₆₁BM. O potencial de circuito aberto V_{oc} foi de 0,57 V, e o fator de preenchimento FF de 0,51. Usando a equação 5, a eficiência calculada foi de 1,73%, também com um crescimento de quase uma ordem de grandeza. No entanto esse é um valor ainda baixo, mesmo para um dispositivo flexível. É interessante notar que a corrente de saturação da fotocorrente parece seguir o crescimento da corrente de fuga do diodo, ou seja, o crescimento da corrente no modo reverso. O primeiro quadrante mostra, que diferentemente do que ocorreu com o dispositivo de P3HT:PC₆₁BM, o efeito fotocondutivo quase não se manifesta para esse dispositivo. Ou seja, a derivação dI/dV para cada voltagem direta aplicada parece ter o mesmo valor seja para a corrente do escuro ou para a sob iluminação. Há de ressaltar que houve algumas diferenças entre os processamentos durante a fabricação de ambos os dispositivos. A camada ativa P3HT:PC₆₁BM teve razão de 1:1% peso, enquanto que para a PTB7-Th:PC₇₁BM essa razão foi de 1:1,5% peso. O solvente do P3HT:PC₆₁BM (diclorobenzeno) é menos volátil que o do PTB7-Th:PC₇₁BM (clorobenzeno), sendo que o primeiro tem ponto de ebulição de 174 °C e o segundo de 132 °C. A deposição do P3HT:PC₆₁BM foi realizada por *spin coating* a 500 rpm por 4min e posteriormente sofreu tratamento térmico a 140 °C por 5 minutos. O processo de deposição do PTB7-Th:PC₇₁BM

também foi por *spin coating*, porém a 1000 rpm por 1min, e não houve qualquer tratamento térmico posterior. Esses e outros parâmetros usados nos processamentos influenciam a morfologia da camada ativa, e em parte pode explicar a diferença da resposta dos dispositivos, tanto a de diodo quanto a fotovoltaica. No entanto, as características físico-químicas intrínsecas das moléculas devem desempenhar um papel preponderante nessas características.

Figura 5.4. Curva J-V no escuro (em vermelho) e sob iluminação (em verde) AM 1.5G de 100 mW/cm² da OPV: PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al

Fonte: O autor

5.4 Dispositivo PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca-Al com Aditivo DIO

A Figura 5.5 mostra os resultados *J-V* realizados no escuro com o dispositivo PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al no qual a camada ativa foi dissolvida em clorobenzeno com adição de 3% de DIO. A Figura 5.5(a) mostra o resultado *J-V* no escuro em escala semilog, e a Figura 5.5(b) em escala linear. Verifica-se que em -1,5 V, a corrente vale em torno de 5 mA/cm², ao passo que em 1,5 V, ela está acima de 10² mA/cm². Portanto, houve fator de retificação próximo de duas ordens de grandeza. Entre 0 e 1,5V, observa-se que a corrente aumenta de forma significativa, crescendo 3 ordens de grandeza, o que não é um bom resultado para um dispositivo retificador. Além disso, a adição do DIO não contribuiu para a melhora do diodo, o que pode ser constatado ao se comparar as curvas das Figuras 5.3(a) com 5.5(a).

Figura 5.5 - Curva J-V no escuro na escala semilog (Fig.5.5(a)) e na Figura 5.5(b), em escala linear da OPV: PET/ ITO/ PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM (Dio) / Ca/ Al

Fonte: O autor

Figura 5.6. Curva J-V no escuro (em vermelho) e sob iluminação (em verde) AM 1.5G de 100 mW/cm² da OPV: PET/ ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM (Dio) / Ca/ Al

Fonte: O autor

A Figura 5.6 apresenta as curvas de corrente no escuro e sob iluminação AM 1.5G de 100 mW/cm² da OPV: PET/ ITO/PEDOT:PSS/ PTB7-Th:PC₇₁BM (DIO)/Ca/Al. Podemos observar que o efeito fotovoltaico dessa célula é melhor que o da anterior. A corrente de curto vale agora 9,75 mA/cm², e o potencial de circuito aberto, 0,51 V. O fator de preenchimento,

parâmetro importante para a caracterização, vale 0,38. Usando a equação 5, a eficiência é de 1,89%. Uma das consequências observadas sobre a morfologia dos filmes preparadas com DIO é que há um melhor arranjo molecular de segmentos do polímero, através de um empacotamento do tipo π - π *stacking* de unidades monoméricas de derivados de PTB7 [43]. Esse empacotamento entre faces de lamelas do polímero é resultado da melhor diluição dos agregados de PC₇₁BM. Esse encurtamento dos espaçamentos interlamelares pode melhorar o transporte eletrônico da camada ativa, resultando numa maior extração de cargas fotogeradas pelos eletrodos, e aumentando assim a eficiência de conversão de potência do dispositivo. Resumindo, em relação ao dispositivo sem DIO, aquele com DIO teve um aumento significativo na corrente de curto (J_{sc}), de mais de 60 %, porém o aumento final na eficiência foi de apenas 10 %, o que está de acordo com o registrado na literatura [67].

5.5 Dispositivo PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca-Al com Aditivo DIO e Lavagem por metanol

A Figura 5.7(a) mostra o resultado da medida J - V no escuro na escala semilog do dispositivo PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al semelhante ao anterior com a diferença de que esse sofreu limpeza com metanol. A Figura 5.7(b) apresenta o mesmo resultado na escala linear. O resultado foi praticamente o mesmo dos dois dispositivos anteriores, com a diferença de que houve uma pequena melhora no comportamento da corrente reversa. Pode ser visto que em $-1,5$ V, a corrente vale em torno de 1 mA/cm^2 , ao passo que em $1,5$ V, ela vale aproximadamente 200 mA/cm^2 . Portanto, o fator de retificação foi da ordem de 200. Entre 0 e $1,5\text{V}$, observa-se que a corrente aumentou de forma significativa, crescendo 5 ordens de grandeza. A curva J - V no escuro na Figura 5.7(a) do dispositivo com DIO com posterior deposição de metanol apresenta, portanto, uma pequena melhora em relação à curva J - V no escuro mostrado nas Figuras 5.5(a) e 5.3(a).

Figura 5.7 - Curva J-V no escuro na escala semilog (Fig.5.7(a)) e na Figura 5.7(b), em escala linear da OPV: PET/ ITO/PEDOT:PSS/ PTB7-Th:PC₇₁BM (Dio / Lavagem Metanol) / Ca/ Al

Fonte: O autor

Figura 5.8 - Curva J-V no escuro (em vermelho) e sob iluminação (em verde) AM 1.5G de 100 mW/cm² da OPV: PET/ ITO/PEDOT:PSS/ PTB7-Th:PC₇₁BM (Dio / Lavagem Metanol) / Ca/ Al

Fonte: O autor

A Figura 5.8 apresenta as curvas de corrente no escuro e sob iluminação AM 1.5G de 100 mW/cm² da OPV: PET/ITO/PTB7-Th:PC₇₁BM/ Ca/Al, no qual a camada ativa conteve DIO em sua solução e sobre ela foi depositado por *spin coating* uma fina camada de metanol. Numa primeira análise, observa-se uma resposta fotovoltaica mais robusta. A corrente de curto registrada foi de 6,49 mA/cm², sofrendo então uma ligeira queda em relação ao

dispositivo anterior, porém o aumento do potencial de circuito aberto foi significativo, agora igual a 0,76 V. O fator de preenchimento, parâmetro importante para a caracterização, também teve um aumento considerável, valendo 0,62. O cálculo da eficiência, através da equação 5, foi de 3,07%. É interessante notar que a resposta fotovoltaica desse dispositivo recupera sua semelhança com a curva J - V no escuro, a diferença ficando por conta do acréscimo da fotocorrente. A melhora no desempenho do dispositivo induzido pelo metanol foi correlacionada à reconstrução das estruturas internas do filme de PTB7-Th:PC₇₁BM e a modificações dos níveis de energia nas interfaces entre a camada BHJ e os eletrodos, evidenciado sobretudo pelo aumento da tensão de circuito aberto [68].

5.6 Comparação dos Resultados

A tabela 5.1 apresenta os resultados de V_{oc} , J_{sc} , FF e do rendimento η das quatro dispositivos fabricados. Foi realizado um longo trabalho em busca da melhora do desempenho de uma célula solar fabricada sobre substrato flexível, e a tabela representa um quadro da evolução obtida. A primeira tentativa foi usar o P3HT:PC₆₁BM como camada ativa, uma vez que esses materiais são de mais fácil processamento e a literatura desses dispositivos sobre substratos rígidos é farta. No entanto, sobre o substrato flexível sua resposta foi muito tímida. Isso nos levou à fabricação com a camada ativa PTB7-Th:PC₇₁BM, que apesar de ser um material muito mais recente, e por isso ter ainda sido pouco explorado, mostrou se adaptar melhor a esse tipo de substrato. Mesmo assim, os primeiros resultados foram pouco animadores, mas à medida que fomos executando diferentes tratamentos na camada ativa, primeiro com a introdução do aditivo dioctano (DIO) na solução de clorobenzeno, e depois com a deposição de metanol por *spin coating* sobre a camada ativa já depositada, e antes da deposição a vácuo do cátodo metálico, alcançamos uma resposta fotovoltaica bem mais animadora. Com a adição do DIO a corrente J_{sc} apresentou uma melhora significativa, de 5,96 mA/cm² para 9,75 mA/cm², no entanto voltou a cair no dispositivo que sofreu limpeza com metanol, para 6,49 mA/cm². Porém, o parâmetro que mostrou maior melhora em seu desempenho foi o potencial de circuito aberto V_{oc} , que de 0,51 atingiu 0,76, o que é um excelente valor para qualquer dispositivo fotovoltaico. O fator de preenchimento FF e a eficiência η acompanharam o V_{oc} , o primeiro passando de 51,2 % para 62,4 %, e o segundo de 1,73 % para 3,07 %.

Na literatura [67] encontramos dispositivos fotovoltaicos com a arquitetura PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7:PC₇₁BM/LiF/Al que foram fabricados e caracterizados usando substratos de PET revestido com ITO com resistência de folha de 33Ω/sq e com uma área ativa de 0,04cm² e camada ativa de PTB7:PC₇₁BM (1:1,5% peso) que obtiveram os seguintes parâmetros: $V_{oc} = 0,78V$, $J_{sc} = 10,4 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0,50$ e $\eta = 4,02\%$. Comparando-a com o nosso dispositivo, com DIO e posterior deposição de metanol, observamos que a mesma apresenta uma corrente de curto (6,49 mA/cm²) inferior. Isso, provavelmente, se deve a diferenças na morfologia dos filmes resultante de distintos procedimentos de preparação, ou ainda devido a uma menor resistência do ITO. O potencial de circuito aberto ($V_{oc} = 0,76V$) da OPV do nosso trabalho, no entanto, é praticamente o mesmo da OPV da literatura. A pequena diferença pode ficar por conta das estruturas eletrônicas dos contatos, uma vez que no da literatura foi usado o fluoreto de lítio (LiF) no lugar do cálcio (Ca). Já o fator de preenchimento ($FF = 0,62$) do dispositivo do nosso trabalho é maior do que o fator de preenchimento dispositivo da literatura ($FF = 0,50$). Outra diferença a ser destacada é a área do dispositivo. O nosso dispositivo tem área igual a 0,075 cm². que é quase o dobro do dispositivo em comparação, cuja área foi 0,04 cm². Finalmente, a eficiência do nosso dispositivo ($\eta = 3,07\%$) foi menor do que a eficiência do dispositivo ($\eta = 4,02\%$). Porém, podemos concluir que a estrutura do nosso dispositivo é bastante promissora para aplicações em eletrônica flexíveis, em particular em cartões inteligentes e em embalagens eletrônicas.

No Capítulo 06 serão apresentados ajustes dessas curvas onde discutiremos os resultados em termos dos parâmetros, resistência em serie e paralela.

Tabela 5.1. Valores de potencial de circuito aberto (V_{oc}), corrente de curto (J_{sc}), fator de preenchimento (FF), eficiência (η) para dispositivos fotovoltaicos com camada ativas de P3HT:PC₆₁BM, PTB7-Th:PC₇₁BM, PTB7-Th:PC₇₁BM com Dio, PTB7-Th:PC₇₁BM com Dio e deposição de metanol

Dispositivo	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
P3HT:PC ₆₁ BM	0,59	0,72	45,5	0,2
PTB7-Th:PC ₇₁ BM	0,57	5,96	51,2	1,73
PTB7-Th:PC ₇₁ BM (DIO)	0,51	9,75	37,9	1,89
PTB7-Th:PC ₇₁ BM (DIO + Metanol)	0,76	6,49	62,4	3,07

Fonte: O autor

6. AJUSTES

6.1 Introdução

Após um estudo relacionado a mudanças na estrutura das células produzidas, ora alterando a constituição da camada ativa ora realizando mudanças no procedimento de fabricação, e com o acompanhamento do comportamento de J - V no escuro e sob iluminação, passamos nesse capítulo a uma análise mais pormenorizada do comportamento dos diodos e das células solares. Para isso, vamos usar as expressões de diodo de heterojunção, mais especificamente a equação de Shockley, e a associada ao circuito equivalente de uma célula solar, mostrado na Figura 2.9. Neste capítulo são então apresentados e discutidos os ajustes das curvas de corrente por tensão (J - V) mostradas no capítulo 5, tanto no escuro quanto sob iluminação. A solução da equação 9 foi implementada no software ORIGIN 9.0 e a utilizamos para ajustar os resultados J - V seguindo o modelo de circuito equivalente conforme o capítulo 2, obtendo parâmetros de resistência em série e paralelo dos dispositivos fotovoltaicos. Na representação mostrada na Fig. 2.10, as resistências em série (R_S) e paralelo (R_P) de uma célula fotovoltaica podem ser extraídas, respectivamente, do inverso da tangente no ponto V_{oc} e no ponto J_{sc} . Infere-se, então, do gráfico J - V no quarto quadrante que a eficiência da célula fotovoltaica é tanto maior quanto menor for a resistência em série e maior for a resistência em paralelo do dispositivo. Portanto, quando a tangente de J - V se aproxima de zero em J_{sc} e do infinito em V_{oc} , o fator de preenchimento FF se aproxima de seu valor máximo tal como mostrado na Figura 2.10.

6.2 Ajustes dos Resultados dos Diodos

O primeiro diodo a ser analisado é o PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Ca/Al, o qual apresentou um deslocamento de voltagem na interface das correntes reversa e direta. Isso provavelmente ocorreu devido à tensão built-in, a qual foi corrigida para tornar possível o ajuste J - V . Os parâmetros de ajuste são as resistências em série e paralelo e o fator de idealidade. Nesse ponto é importante esclarecer que o fator de idealidade n , que em princípio define a inclinação da curva J - V na escala monolog de um diodo real, apresenta para os diodos de homojunção valores entre 1 e 2. No entanto, para dispositivos de heterojunção o

valor de n pode ser superior a 2, e comumente atingem valores até superiores a 5. A origem pode estar em resistências de contato entre as camadas que compõem um determinado diodo. No presente ajuste, os valores dos parâmetros de ajuste da curva da Figura 6.1 foram: $R_S = 132 \, \Omega\text{cm}^2$, $R_P = 5 \times 10^6 \, \Omega\text{cm}^2$, e $n = 2,1$.

Figura 6.1 - Curva J-V no escuro (em verde) na escala semilog e ajuste (em vermelho) da OPV: PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Ca/Al

Fonte: O autor

Na sequência ajustamos a curva do diodo PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al, como mostra a Figura 6.2, e seguindo o mesmo procedimento, obtivemos os parâmetros de ajuste: $R_S = 1,7 \, \Omega\text{cm}^2$, $R_P = 800 \, \Omega\text{cm}^2$, e $n = 2,3$. Na comparação desse dispositivo com o anterior observamos que R_S diminuiu quase 80 vezes, o que é um excelente resultado, porém R_P diminuiu cerca de 6000 vezes, não sendo um bom resultado. Ou seja, enquanto a resistência série melhorou muito, a resistência em paralelo, que representa fuga no dispositivo, diminuiu mais ainda. Já o fator de idealidade pouco se alterou.

Figura 6.2 - Curva J-V no escuro (em verde) na escala semilog e ajuste (em vermelho) da OPV:
PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al

Fonte: O autor

Para o dispositivo PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al preparado com DIO os valores dos parâmetros de ajuste da curva exibida na Figura 6.3 são: $R_s = 1,5 \, \Omega\text{cm}^2$, $R_p = 630 \, \Omega\text{cm}^2$, e $n = 3,5$. Em relação ao dispositivo sem DIO observa-se uma ligeira melhora na resistência série, mas uma piora na em paralelo.

Figura 6.3 - Curva J-V no escuro (em verde) na escala semilog e ajuste (em vermelho) da OPV: PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM (DIO)/Ca/Al

Fonte: O autor

Por último apresentamos o ajuste com o dispositivo PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al preparado com DIO e com L-metanol, cujo ajuste mostrado na Figura 6.4, teve os seguintes parâmetros: $R_s = 2,1 \, \Omega\text{cm}^2$, $R_p = 750 \, \Omega\text{cm}^2$, e $n = 2,5$. Não houve mudança significativa em relação ao anterior. A resistência série subiu um pouco, mas ainda continua bem baixa, a paralelo aumentou um pouco e o fator de idealidade diminuiu.

Concluimos então que o dispositivo PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Ca/Al enquanto diodo teve desempenho bem superior aos do tipo PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al.

Figura 6.4 - Curva J-V no escuro (em verde) na escala semilog e ajuste (em vermelho) da OPV: PET/ITO/PEDOT:PSS/ PTB7-Th:PC₇₁BM (DIO/Lavagem Metanol) / Ca/ Al

Fonte: O autor

6.3 Ajustes dos Resultados das Células Solares

As resistências série R_S e paralelo R_P de um diodo têm uma relação competitiva entre si no circuito equivalente, e são essas grandezas que determinam como a corrente flui no dispositivo. A R_S induz uma queda de tensão em si mesmo, de modo que pode dividir a tensão aplicada do diodo, fazendo um papel de divisor de tensão. Portanto, quanto maior a R_S , menor a queda de tensão no diodo, o que resulta em um aumento mais lento da corrente J com a tensão aplicada V , de acordo com a menor quadratura da curva J - V . A R_P tem o efeito de dividir a corrente do diodo, o que a faz desempenhar um papel oposto ao da R_S . Quando uma polarização reversa é aplicada, a corrente J deve ser pequena para que ocorra o efeito de bloqueio do diodo sob polarização reversa. No entanto, se R_P for pequeno, então a corrente contínua fluirá por R_P e J aumentará linearmente com o aumento da tensão reversa. Isso tem como consequência a diminuição do fator de preenchimento FF .

Em seguida, vamos fazer ajustes das curvas de corrente-voltagem (J - V) sob iluminação, utilizando a equação 9 do Cap. 2. A Figura 6.5 mostra a curva J - V sob iluminação AM1.5G de $100\text{mW}/\text{cm}^2$ (em verde) do dispositivo PET/ITO/ PEDOT:PSS/ P3HT:PC₆₁BM/Ca/Al, cujo ajuste é mostrado pela linha em vermelho. Do ajuste extraímos os

mesmos parâmetros de ajuste, ou seja, as resistências série e paralelo e o fator de idealidade. Os valores foram: $R_S = 2,37 \, \Omega\text{cm}^2$, $R_P = 17,1 \, \Omega\text{cm}^2$, e $n = 3,5$. O valor da resistência em paralelo atesta o baixo desempenho da célula solar, a qual apresentou eficiência extremamente baixa, $\eta = 0,2\%$. Ou seja, há uma enorme perda de portadores nesse dispositivo.

A Figura 6.6 mostra a curva J - V sob iluminação (em verde) AM 1.5G de $100 \, \text{mW}/\text{cm}^2$ da célula PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al onde também mostramos o ajuste (em vermelho) feito usando a Equação 9. Verificamos então que os ajustes reproduzem bem o comportamento J - V sob iluminação. Os parâmetros resultantes para esse dispositivo foram: $R_S = 1,5 \, \Omega\text{cm}^2$, $R_P = 712,5 \, \Omega\text{cm}^2$, e $n = 4,2$. Apesar da melhora considerável da resistência em paralelo, seu valor ainda é baixo para uma célula fotovoltaica. O rendimento desta célula foi de $\eta = 1,73 \, \%$, ainda um baixo valor.

Figura 6.5 - Curva J - V sob iluminação (em verde) e ajuste (vermelho) AM 1.5G de $100 \, \text{mW}/\text{cm}^2$ da OPV: PET/ITO/ PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/ Ca/ Al

Fonte: O autor

Figura 6.6 - Curva J-V sob iluminação (em verde) e ajuste (vermelho) AM 1.5G de 100 mW/cm² da OPV: PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al

Fonte: O autor

A ação do DIO como aditivo solvente melhorou a eficiência da célula PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al de 1,73 % para 1,89 %. No entanto, as resistências série e paralela usadas no ajuste da curva mostrada na Figura 6.7 não mostraram isso, uma vez que houve uma leve piora em seus valores: $R_s = 3,9 \, \Omega\text{cm}^2$, $R_p = 109,8 \, \Omega\text{cm}^2$, e $n = 3,5$. Porém, é difícil tirar alguma conclusão mais precisa a partir dessas duas curvas uma vez que elas não diferiram significativamente uma da outra.

Figura 6.7 - Curva J-V sob iluminação (em verde) e ajuste (vermelho) AM 1.5G de 100 mW/cm² da OPV: PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM (DIO)/Ca/Al

Fonte: O autor

A célula solar que apresentou melhor resultado de eficiência foi a PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al que teve DIO adicionado ao solvente e o tratamento com metanol sobre a superfície da camada ativa previamente aplicado à deposição do cátodo. Essa estrutura apresentou eficiência de conversão superior a 3 %. Do ajuste, mostrado na Figura 6.8, obteve-se os seguintes valores para os parâmetros: $R_s = 3,1 \, \Omega\text{cm}^2$, $R_p = 832,8 \, \Omega\text{cm}^2$, e $n = 2,6$.

Figura 6.8 - Curva J-V sob iluminação (em verde) AM 1.5G de 100 mW/cm^2 e ajuste (vermelho) da OPV: PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM (DIO/Lavagem metanol)/Ca/Al

Fonte: O autor

6.4 Análise dos Resultados de Diodo

Os valores de R_S , R_P e n obtidos dos ajustes mostrados nas Figuras 6.1 a 6.4 são elencados na Tabela 6.1. Esses resultados são um ótimo guia para traçar uma comparação entre os diodos fabricados. Observamos que o diodo tendo por base de P3HT:PC₆₁BM, que mostrou melhor fator de retificação (cerca de 10^4), exibiu um valor de resistência em paralelo bem alto ($5 \text{ M } \Omega\text{cm}^2$), o que lhe confere uma fuga bem baixa. Entretanto, sua resistência em série não foi tão baixa ($132 \text{ } \Omega\text{cm}^2$). A grande diferença entre essas duas resistências garantiu um comportamento retificador, o que confere a esse dispositivo uma ótima característica enquanto diodo. O fator de idealidade foi outro elemento positivo ao bom desempenho do diodo, uma vez que seu valor próximo ao de dispositivos do tipo homojunção (2,1), indica que as impedâncias de interface são pequenas e, portanto, pouco interferem no processo de transporte do dispositivo. Com esse resultado, podemos assegurar que a camada ativa P3HT:PC₆₁BM é um excelente componente para diodos orgânicos.

Tabela 6.1- Valores das resistências série e paralelo, e do fator de idealidade obtidos nos ajustes das curvas J - V de diodo mostrados nas figuras 6.1 a 6.4

Dispositivo	R_S (Ωcm^2)	R_P (Ωcm^2)	n
P3HT:PC ₆₁ BM	132	5×10^6	2,1
PTB7-Th:PC ₇₁ BM	1,7	800	2,3
PTB7-Th:PC ₇₁ BM (DIO)	1,5	630	3,5
PTB7-Th:PC ₇₁ BM (DIO + Methanol)	2,1	750	2,5

Fonte: O autor

A família de dispositivos que tem como camada ativa o PTB7-Th:PC₇₁BM, diferentemente daquele feito com P3HT:PC₆₁BM, mostrou não ser boa candidata a dispositivos diodo. Esses dispositivos mostraram excelentes valores de resistência série (entre 1 e 2 Ωcm^2), e também ótimos valores de fator de idealidade (entre 2 e 2,5), o que os levam a ter valores relativamente altos de corrente direta, tornando-os promissores para a confecção de diodos. No entanto as resistências em paralelo de todos eles foram muito pequenas, não ultrapassando os 800 Ωcm^2 . Isso mostra que há uma grande perda no processo de condução desses dispositivos, o que explica seu baixo índice de retificação, que não foi além de poucas centenas. A conclusão que tiramos é que para que os dispositivos PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al venham a ser utilizados como diodo torna-se necessário eliminar os efeitos de fuga aumentando significativamente sua resistência em paralelo.

6.5 Análise dos Resultados de Fotovoltaico

Como já foi frisado diversas vezes nessa tese, uma célula fotovoltaica é em primeiro lugar um dispositivo do tipo diodo, e uma do tipo BHJ é um diodo de heterojunção. Pela análise do item anterior, poderia-se então inferir que o diodo à base de P3HT:PC₆₁BM é o melhor candidato para responder enquanto célula solar. No entanto, não foi isso que os resultados do capítulo 5 mostraram. A Tabela 6.2 lista os valores de R_S , R_P e n obtidos dos ajustes sobre as respostas fotovoltaicas J - V .

Tabela 6.2. Valores das resistências série e paralelo, e do fator de idealidade obtidos nos ajustes das curvas J - V sob iluminação mostrados nas figuras 6.5 a 6.8

Dispositivo	R_S (Ωcm^2)	R_P (Ωcm^2)	n
P3HT:PC ₆₁ BM	2,37	17,1	3,5
PTB7-Th:PC ₇₁ BM	1,5	712,5	4,2
PTB7-Th:PC ₇₁ BM (DIO)	3,9	109,8	3,5
PTB7-Th:PC ₇₁ BM (DIO + Methanol)	3,1	832,8	2,6

Fonte: O autor

O diodo que teve por base o P3HT:PC₆₁BM, e que mostrou ser o melhor diodo, foi o dispositivo que teve o pior desempenho enquanto fotovoltaico. Isso porque, apesar de sua resistência em série ter diminuído consideravelmente, o valor da resistência em paralelo despencou dos 5 M Ωcm^2 para 17,1 Ωcm^2 . Essa queda vertiginosa da resistência em paralelo comprometeu o uso desse dispositivo enquanto fotovoltaico. Observa-se que o fator de idealidade também aumentou, indicando que a interação da luz de alguma forma pareceu degradar as propriedades de interfaces.

As resistências série e paralelo do dispositivo PET/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al pouco efeito sofreu quando sob iluminação, mas o fator de idealidade quase dobrou. Porém, o resultado fotovoltaico foi bem melhor que o do dispositivo anterior, muito provavelmente porque sua resistência em paralelo, apesar de ser ainda baixa, é bem maior que a do dispositivo com P3HT:PC₆₁BM. Já o dispositivo com o aditivo DIO não apresentou a melhora esperada, e suas resistências pouco diferiram das do escuro. O fator de idealidade, porém, manteve-se inalterado. A ação do DIO promoveu um pequeno aumento de eficiência.

A melhor célula obtida foi a que combinou a ação do aditivo DIO com a limpeza com metanol da interface do PTB7-Th:PC₇₁BM com o cátodo (Ca/Al). Porém, apesar da melhora observadas nos parâmetros R_S , R_P e n , essas melhoras não foram significativas do ponto de vista quantitativo. A R_S inclusive aumentou ligeiramente em relação ao escuro (de 2,1 para 3,1 Ωcm^2), porém ainda manteve um valor bem pequeno; a R_P aumentou um pouco, de 750 para 830 Ωcm^2 , e praticamente não houve mudança no fator de idealidade. Portanto, esses parâmetros parecem não ter sido os maiores responsáveis para o bom desempenho desse

dispositivo fotovoltaico. Muito provavelmente, foram as propriedades de transporte relacionadas ao movimento eletrônico dos portadores fotogerados em direção aos eletrodos e à menor taxa de recombinação de portadores os fatores decisivos para o melhor desempenho dessa célula. Com isso, cabe prosseguir com o trabalho de engenharia de dispositivo para diminuir acentuadamente os efeitos de fuga os quais refletem no valor da resistência em paralelo; ou seja, elevar a resistência em paralelo ao patamar de centenas de $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ ou a $\text{M}\Omega\text{cm}^2$.

7. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Esse trabalho de doutoramento teve por objetivo dar uma contribuição à área de diodos e de células fotovoltaicas orgânicas construídas sobre substrato flexível, e assim ampliar os conhecimentos que levam a diferentes aplicações de circuitos flexíveis. Identificamos a estrutura de heterojunção de volume (BHJ- *Bulk Heterojunction*) como a mais promissora, por diversas razões. A primeira porque se inclui dentre os tipos de dispositivos de processamento fácil e abre possibilidade para impressão de grandes áreas. Segundo pela versatilidade, uma vez que é frequente o aparecimento de novas moléculas eletrônicas, tanto as doadoras de elétrons como as aceitadoras. Terceiro, porque são dispositivos de muito interesse científico uma vez que muitos dos mecanismos de transporte ainda estão em aberto, e também a correlação entre as alterações morfológicas e consequentes mudanças nos parâmetros que determinam o desempenho dos dispositivos. No caso dos diodos os elementos mais relevantes para determinar sua performance residem nos valores das resistências série (R_S) e paralelo (R_P). Nas células fotovoltaicas, além desses dois elementos, definem o seu rendimento de conversão a corrente de curto-circuito (J_{sc}), a tensão de circuito aberto (V_{oc}), e o fator de preenchimento (FF).

O primeiro passo desta tese foi identificar um substrato adequado à construção dos dispositivos, e depois de testes com alguns materiais elegemos como substrato folhas de politereftalato de etileno (PET) tendo óxido de índio-estanho (ITO) depositado em uma de suas faces. Esse substrato, adquirido comercialmente, foi denominado simplesmente de PET/ITO ao longo da tese. O primeiro dispositivo fabricado e estudado em nosso laboratório foi então o PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Ca/Al. Porém, o primeiro passo para a construção do dispositivo foi a limpeza do ITO através de um tratamento da superfície por plasma para remover eventuais resíduos de solventes e também melhorar a sua molhabilidade à camada posterior, a camada transportadora de buracos. Essa camada, de PEDOT:PSS, foi depositada por *spin coating* a qual resultou numa espessura de aproximadamente 30 nm. Após a deposição, o sistema PET/ITO/PEDOT:PSS foi aquecido a 80°C por 10 minutos no interior de uma Glovebox sob atmosfera inerte de nitrogênio. As deposições das camadas ativas (P3HT:PC₆₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM) também foram realizadas por *spin coating* dentro da Glovebox. A camada seguinte foi de P3HT:PC₆₁BM, em mistura de 1:1 em massa dos dois componentes e diluída em 1,2-diclorobenzeno como solvente, que formou um filme de aproximadamente 200 nm. Após essa etapa, fez-se tratamento térmico a 140 °C durante 5

minutos para os substratos de camada ativa de P3HT:PC₆₁BM, para melhorar sua morfologia. Iguais etapas foram cumpridas nos dispositivos a base de PTB7-Th:PC₇₁BM, usando para isso clorobenzeno como solvente, e 1:1,5 a razão em massa entre os dois componentes. Nesse caso a espessura do filme depositado foi em torno de 100 nm. Num segundo dispositivo à base de PTB7-Th:PC₇₁BM foi adicionado o aditivo 1,8 – diiodooctano (DIO), o qual proporcionou um filme mais homogêneo, isso porque os aglomerados maiores de PC₇₁BM sofreram uma fragmentação propiciando uma área maior de contato entre suas moléculas e as de PTB7-Th. Com isso, foi registrado uma melhora no desempenho dos dispositivos. Uma melhora ainda maior foi observada ao se construir um terceiro dispositivo no qual foi gotejado metanol sobre o filme de PTB7-Th:PC₇₁BM, antes da deposição do cátodo. Esse gotejamento se deu com o dispositivo girando no *spin coating*.

O trabalho dessa tese consistiu então na procura de dispositivos que respondessem bem como diodo e também como célula fotovoltaica. Esse trabalho foi árduo, uma vez que diferentemente do que se esperava a simples transposição da tecnologia usada sobre substrato rígido para um substrato flexível não deram bons resultados. Isso exigiu um longo trabalho até que todos os parâmetros de processamento fossem dominados e controlados. Uma vez eleitos os elementos da camada ativa, o P3HT:PC₆₁BM e o PTB7-Th:PC₇₁BM, o ajuste nos processos de deposição dessas camadas e da transportadora de buracos (PEDOT:PSS) foi também um longo processo. Um deles, por exemplo, foi ajustar as espessuras de ambas as camadas para se obter boas respostas elétricas dos dispositivos fabricados. Vencidas as etapas de processamento, assim como as de caracterização de cada uma das etapas (parâmetros físico-químico das soluções, medidas de parâmetros de molhabilidade, espectroscopia ótica, microscopia de ponta de prova, etc.), passamos a realizar as medidas de corrente-voltagem no escuro (para caracterizar os diodos) e sob iluminação (para caracterizar os fotovoltaicos). Uma série de medidas *J-V* foram então obtidas, e a partir delas foram feitos estudos para obtenção e análise de parâmetros dos dispositivos. Para isso utilizou-se a representação de circuitos equivalentes, de diodo e de fotovoltaico, e as equações que regem esses circuitos. Dos ajustes teórico-experimentais obtivemos os valores de resistências série e paralelo dos dispositivos, e também do fator de idealidade. A análise desses parâmetros permitiu esclarecer os porquês dos sucessos e insucessos dos dispositivos, e assim apontar os pontos que devem ser melhorado nos dispositivos. Os resultados nos mostraram que o melhor diodo foi o de estrutura PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Ca/Al, enquanto que o melhor fotovoltaico foi o PET/ITO/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al no qual a camada ativa teve o aditivo DIO em sua solução, e sua interface com o cátodo passou por uma limpeza com metanol.

Como trabalhos futuros sugerimos a fabricação de dispositivos com área maior, e estudos de degradação quando em operação em ambiente atmosférico. Isso porque as aplicações potenciais dos dispositivos flexíveis residem na sua incorporação em circuitos que ficam expostos ao ambiente, como cartões inteligentes, embalagens eletrônicas de produtos de supermercados e farmacêuticos, etc.

REFERÊNCIAS

1. NREL TRANSFORMING ENERGY. Disponível em:< <https://www.nrel.gov>>. Acesso em: 19 abr. 2019.
2. TERRA & SOL. **Soluções em energia sustentável**. 2019. Disponível em:<<https://www.terraesolenergia.com.br/blog/petrobras-investira-em-energia-solar/>>. Acesso em: 9 abr. 2019.
3. ZHONG, C. et al. Materials and devices toward fully solution processable organic light-emitting diodes. **Chemistry of Materials**, v.23, n.3, p.326–340, 2011.
4. KAUR, N. et al. Organic materials for photovoltaic applications: review and mechanism. **Synthetic Metals**, v.190, p.20–26, 2014.
5. COUTINHO, D.J. et al. Influence of charge carriers mobility and lifetime on the performance of bulk heterojunction organic solar cells. **Solar Energy Materials**, v.143, p.503–509, 2015.
6. SIRRINGHAUS, H. 25th Anniversary article: organic field-effect transistors: the path beyond amorphous silicon. **Advanced Materials**, v.26, n.9, p.1319–1335, 2014.
7. CARDOSO, L.S.; STEFANELO, J.C.; FARIA, R.M. Induced characteristics of n- and p-channel OFETs by the choice of solvent for the dielectric layer towards the fabrication of an organic complementary circuit. **Synthetic Metals**, v.220, p.286–291, 2016.
8. YANG, Y. et al. Organic/polymeric electroluminescent devices processed by hybrid ink-jet printing. **Journal Material Science: materials in electronics**, v.11, p.89–96, 2000.
9. SONDERGAARD, R. et al. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. **Materials Today**, v.15, n.1–2, p.36–49, 2012.
10. STREET, R.A. et al. Jet printing flexible displays. **Materials Today**, v.9, n.4, p.32–37, 2006.
11. FINEP. Disponível em:< <https://www.finep.gov>>. Acesso em: 20 abr. 2019.
12. NICHOLSON, P.G.; CASTRO, F.A. Organic photovoltaics: principles and techniques for nanometer scale characterization **Nanotechnology**, v.21, n.49, 2010. DOI: 10.1088/0957-4484/21/49/492001.
13. CHIEN, J.C.W. Kinetics of acetylene polymerization and structures of polyacetylene. **Polymer Engineering & Science**, v.25, n.10, p.635-642, 1985.
14. ITO, T.; SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble ziegler-type catalyst solution. **Journal of Polymer Science Part A: polymer chemistry**, v.12, n.1, p.11-20, 1974.

15. SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n.16, p.578–580, 1977.
16. ATKINS, P.; FRIEDMAN, R. **Molecular quantum mechanics**. 5.ed. Oxford: Oxford University Press, 2010.
17. LE, T.-H.; KIM, Y.; YOON, H. Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. **Polymers (Basel)**, v.9, n.4, p.150, 2017. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym9040150>.
18. ATKINS, P.W. **Physical chemistry**. 6.ed. Oxford: Oxford University Press, 1999.
19. CHU, C.W. et al. Integration of organic light-emitting diode and organic transistor. **Applied Physics Letters**, v.86, p.253503-1- 253503-3, 2005.
20. NEUDECK, G.W., **The PN junction diode**. 2.ed. New York: Addison-Wesley, 1989.
21. COUTINHO, J. C. **Estudos sobre fotogeração, efeitos de interfaces e de transporte de portadores em células solares orgânicas**. 2015. 129 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
22. GREEN, M.A. Accuracy of analytical expressions for solar cell fill factors. **Solar Cells**, v.7, n.3, p.337-340, 1982.
23. SPANGGAARD, H.; KREBS, F.C. A Brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v.83, n.2-3, p.125-146, 2004.
24. BRABEC, C. J. et al. Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. **Advanced Materials**, v. 22, n. 34, p. 3839–3856, 2010.
25. STREET, R. A.; KHLIYABICH, P. P.; THOMPSON, B. C. Electrical characterization of organic solar cell contact degradation resulting from ambient exposure. **Organic Electronics**, v. 14, n. 11, p. 2932–2939, 2013.
26. WAGNER, J. et al. Identification of different origins for s-shaped current voltage characteristics in planar heterojunction organic solar cells. **Journal of Applied Physics**, v.111, n.5, p.54509, 2012.
27. KOSTER, L.J.A. et al. Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. **Physical Review B: covering condensed matter and materials physics**, v.72, p.085205-1-085205-9, 2005. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.085205.
28. COUTINHO, D.J.; FARIA, R.M. Photocurrent in bulk heterojunction solar cells with similar electron and hole mean free path. **Applied Physics Letters**, v.103, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4834955>.

29. HUANG, W. et al. Unraveling the Morphology of High Efficiency Polymer Solar Cells Based on the Donor Polymer PBDTTT-EFT. **Advanced Energy Materials**, v. 5, n. 7, p. 1401259, 2015.
30. RESEARCHGATE. 2019. Disponível em:<
<https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structures-for-P3HT-PBDTTT-C-PC61BM-and-PC71BM>>. Acesso em: 20 abr. 2019.
31. TANG, C.W. Two-layer organic photovoltaic cell. **Applied Physics Letters**, v.48, n.2, p.183–185, 1986.
32. WANG, H.-J.; CHEN, C.-P.; JENG, R.-J. Polythiophenes comprising conjugated pendants for polymer solar cells: a review. **Materials** (Basel), v.7, n.4, p.2411–2439, 2014.
33. GÜNES, S.; NEUGEBAUER, H.; SARICIFTCI, N.S. Conjugated polymer-based organic solar cells. **Chemical Reviews**, v.107, n.4, p.1324-1338, 2007.
34. SCHARBER, M.C. et al. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells_towards 10% energy_conversion efficiency. **Advanced Materials**, v.18, n.6, p.789–794, 2006.
35. ZHAO, J. et al. Efficient organic solar cells processed from hydrocarbon solvents. **Nature Energy**, 2016. DOI: 10.1038/nenergy.2015.27.
36. HEDLEY, G.J. et al. Determining the optimum morphology in high-performance polymer-fullerene organic photovoltaic cells. **Nature Communication**, v.4, p.2867, 2013. DOI: 10.1038/ncomms3867.
37. LIU, F. et al. Understanding the morphology of PTB7:PCBM blends in organic photovoltaics. **Advances Energy Materials**, v.4, n.5, p.1301377, 2014.
38. LIANG, Y. et al. For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. **Advanced Materials**, v.22, n.20, p.135-138, 2010.
39. KIM, W. et al. Conflicted effects of a solvent additive on PTB7:PC₇₁BM bulk heterojunction solar cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v.119, n.11, p.5954-5961, 2015.
40. LOU, S.J. et al. Effects of additives on the morphology of solution phase aggregates formed by active layer components of high-efficiency organic solar cells. **Journal of the American Chemical Society**, v.133, n.51, p.20661-20663, 2001.
41. LIAO, H.-C. et al. Additives for morphology control in high-efficiency organic solar cells. **Materials Today**, v.16, n.9, p.326-336, 2013.
42. COLLINS, B.A. et al. Absolute measurement of domain composition and nanoscale size distribution explains performance in PTB7:PC₇₁BM solar cells. **Advanced Energy Materials**, v.3, n.1, p.65-74, 2013.

43. SU, M.-S. et al. Improving device efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells through enhanced crystallinity and reduced grain boundaries induced by solvent additives. **Advanced Materials**, v.23, p.3315-3319, 2011.
44. ARAUJO, F.F. et al. Effects of additive-solvents on the mobility and recombination of a solar cell based on PTB7-Th:PC₇₁BM. **Solar Energy**, v.177, p.284-292, 2019.
45. ADAMSON, A.W.; GAST, A.P.; ALICE, P. **Physical chemistry of surfaces**. New York: Wiley, 1997.
46. CELIA, E. et al. Recent advances in designing superhydrophobic surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.402, p.1–18, July 2013.
47. WENZEL, R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial & Engineering Chemistry**, v.28, n.8, p.988–994, 1936.
48. CASSIE, A.B.D.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. **Transactions of the Faraday Society**, v.40, p.546-551, 1944. DOI: 10.1039/TF9444000546.
49. SALAPAKA, S.; SALAPAKA, M. Scanning probe microscopy. **IEEE Control Systems Magazine**, v.28, n.2, p.65–83, 2008.
50. HOWLAND, R.; BENATA, L. **A Practical guide to scanning probe microscopy**. [S.l.]: Park Scientific Instruments, [2000].
51. KASVI. **Espectrofotometria: análise da concentração de soluções**. 2018. Disponível em:<<https://kasvi.com.br/espectrofotometria-analise-concentracao-solucoes/>>. Acesso em: 20 abr. 2019.
52. TELSTAR INSTRUMENTS FOR SOLUTIONS. Disponível em:<<https://www.telstar-instrument.com/productes/metrologia%20de%20superficies/perfilometria%20mecanica.htm?language=ca>>. Acesso em: 15 jan. 2019.
53. JESUS, G. C. **Filmes automontados do cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano e ftalocianina de cobre obtidos pela técnica LbL: preparação, caracterização e aplicações**. 2009. 105 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2009.
54. SPIN COATER. 2018. Disponível em:<<https://www.spincoater.com/what-is-spin-coating.php>>. Acesso em: 20 abr. 2019.
55. BRENES-BADILLA, D. et al. Reversing an S-kink effect caused by interface degradation in organic solar cells through gold ion implantation in the PEDOT:PSS layer. **Journal of Applied Physics**, v.123, 2018. DOI: doi.org/10.1063/1.5017672.
56. WEI, T. et al. A Lumped-parameter equivalent circuit modeling for s-shaped i–v kinks of organic solar cells, **Crystals**, v.9, p.80-90, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst9020080>.

57. LU, Y. et al. Tunable morphologies of indium tin oxide nanostructures using nanocellulose templates. **RSC Advances**, v.5, n.125, p.103680-103685, 2015.
58. LANG, U. et al. Microscopical investigations of PEDOT:PSS thin films. **Advanced Functional Materials**, v.19, n.8, p.1215–1220, 2009.
59. HSIEH, Y.-J. et al. Insights into morphological instability of bulk heterojunction PTB7-Th:PC₇₁BM solar cells upon high-temperature aging. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v.9, n.17, p.14808–14816, 2017.
60. SU, M.-S. et al. Improving device efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells through enhanced crystallinity and reduced grain boundaries induced by solvent additives. **Advanced Materials**, v.23, p.3315-3319, 2011.
61. THIRUMOORTHY, M.; PRAKASH, J.T.J. Structure, optical and electrical properties of indium tin oxide ultrathin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis technique. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v.4, n.1, p.331-338, 2016.
62. LUO, J. Enhancement of the thermoelectric properties of PEDOT:PSS thin films by post-treatment. **Journal of Materials Chemistry A**, v.26, n.1, p.7576-7583, 2013.
DOI: <https://doi.org/10.1039/C3TA11209H>.
63. JIANG, T. et al. Random terpolymer with a cost-effective monomer and comparable efficiency to PTB7-Th for bulk-heterojunction polymer solar cells. **Polymer Chemistry**, v.7, p.926-932, 2016.
64. MAKINUDIN, A.H.A.; FAKIR, M.S.; SUPANGAT, A. Metal phthalocyanine: fullerene composite nanotubes via templating method for enhanced properties. **Nanoscale Research Letters**, v.10, p.179-189, 2015. DOI: 10.1186/s11671-015-0881-8.
65. OSTERLOH, F.E. et al. P3HT:PC₆₁BM bulk-heterojunctions: observing interfacial and charge transfer states with surface photovoltage spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, v.118, n.27, p.14723-14731, 2014.
66. AL-IBRAIM, M. et al. Flexible large area polymer solar cells based on poly (3-hexylthiophene)/fullerene. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v.85, p.13-20, 2005.
67. YANAGIDATE, T. et al. Flexible PTB7-PC₇₁BM bulk heterojunction solar cells with a LiF buffer layer. **Japan Society of Applied Physics**, v.53, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.02BE05>.
68. GUO, S. et al. Effect of alcohol treatment on the performance of PTB7:PC₇₁BM bulk heterojunction solar cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v.7, n.8, p.4641-4649, 2015.