UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

MARIANA RICHELLE PEREIRA DA CUNHA

Estudos de propriedades elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos:
caracterização em regime estacionário e transiente

São Carlos
2020

MARIANA RICHELLE PEREIRA DA CUNHA

Estudos de propriedades elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos:
caracterização em regime estacionário e transiente

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor(a) em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Aplicação e Caracterização de Materiais
Orientador: Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2020

AUTORIZO A REPRODUÇÃO 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 com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

P973e Pereira da Cunha, Mariana Richelle
Estudos de propriedades elétricas de dispositivos
fotovoltaicos orgânicos: caracterização estacionária e
transiente / Mariana Richelle Pereira da Cunha;
orientador Roberto Mendonça Faria. São Carlos, 2020.

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, 2020.

1. Dispositivos fotovoltaicos orgânicos. 2.
Transientes elétricos. 3. Recombinação de carga. 4.
Circuito equivalente. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Licenciada **MARIANA RICHELLE PEREIRA DA CUNHA**.

Título da tese: "Estudos de propriedades elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos: caracterização em regime estacionário e transiente".

Data da defesa: 18/09/2020.

Comissão Julgadora

Resultado

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

Aprovada

Prof. Dr. **Renato Vitalino Gonçalves**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC-USP)

Aprovada

Prof. Dr. **Douglas José Coutinho**
(Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR)

Aprovada

Profa. Dra. **Françoise Toledo Reis**
(Universidade Federal de Santa Catarina/UFSC)

Aprovada

Profa. Dra. **Andreia Gerniski Macedo**
(Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR)

Aprovada

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Marcelo Falcão de Oliveira**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

Dedico à minha primeira professora,
Ana Maria, a qual também tenho o privilégio de chamar de mãe.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo seu infinito amor, graça e misericórdia que me cercam em todos os momentos. “Porque dele, e por meio dele, e para ele são todas as coisas. A ele, pois, a glória eternamente. Amém!” Rm 11:36

Aos meus pais, Antônio José e Ana Maria, por todo o suporte e incentivo para que eu pudesse alcançar os meus objetivos. Aos meus queridos irmãos Dávyson e Danilo, bem como, as minhas cunhadas Tabita e Gilmária, e aos meus amados sobrinhos Henrique, Rebecca e Camila. Contar com o amor e o apoio de vocês foi essencial para que eu pudesse seguir adiante e um refrigério em meio à imensa saudade.

Ao Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria pela orientação, ensinamentos ao longo do meu doutoramento e proposição do trabalho de pesquisa. Muito obrigada por todas as oportunidades concedidas para o meu crescimento profissional.

Aos professores com os quais adquiri valiosos ensinamentos durante a minha graduação e mestrado na UFPI e, em especial, aos Profs. Helder e Alexandre Maciel pela grande contribuição na minha formação acadêmica.

Ao Daniel Roger pelas discussões científicas e contribuições no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Douglas Coutinho pela colaboração no trabalho de pesquisa. O meu profundo agradecimento pela paciência, encorajamento e pelas valorosas discussões científicas sempre com muito bom humor e otimismo diante dos desafios.

A todos os amigos e colegas do grupo de Polímeros Bernhard Gross pela ótima convivência e por tornarem o ambiente de trabalho muito mais agradável. Muito obrigada pelas discussões, científicas ou não, durante os cafés na copinha e pelos momentos de descontração que foram essenciais para que os dias de intenso trabalho se tornassem mais leves.

A todos os técnicos do grupo: Débora Balogh, Bruno Bassi, Marcos Felipe, Níbio, Bertho e Ademir (*in memoriam*), bem como, as secretárias Rosângela e Simone pelo apoio, suporte e prontidão em atender sempre que necessário.

A querida amiga e durante um longo tempo *roommate*, Francineide Araújo, pelo acolhimento na minha chegada em São Carlos, companheirismo e apoio em tantos momentos.

Aos amigos que tive a alegria de conhecer em São Carlos, em especial, aos queridos da Igreja Presbiteriana Central e as minhas Amiguinhas. Muito obrigada pelo suporte em amor através das orações, acolhimento e fortalecimento ao longo desses anos.

A Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) e ao Instituto de Física de São Carlos (IFSC) pela disponibilização da infraestrutura necessária para o desenvolvimento deste trabalho.

A Pós-graduação em Engenharia de Materiais, em especial, aos secretários pelo excelente trabalho e prontidão em atender todas as vezes que solicitados.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Pensava que nós seguíamos caminhos já feitos, mas parece que não os há.
O nosso ir faz o caminho.”
C. S. Lewis

RESUMO

DA CUNHA, M. R. P. **Estudos de propriedades elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos: caracterização em regime estacionário e transiente.** 2020. 127 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

O desenvolvimento de células solares orgânicas com estrutura do tipo BHJ (*bulk heterojunction*) permitiu, ao longo dos últimos anos, um aumento significativo da eficiência de conversão de células orgânicas tornando assim cada vez mais próxima a sua utilização em larga escala. E como fator essencial para o aprimoramento e desenvolvimento de dispositivos mais eficientes está o conhecimento dos fenômenos que envolvem o processo fotovoltaico e de seus fatores limitantes. Neste sentido, na presente tese de doutoramento foram estudados os fenômenos que regem a geração, transporte e recombinação de carga, os quais governam a resposta do dispositivo sob operação. Para isto, inicialmente, trabalhou-se na otimização e caracterização fotovoltaica, através de medidas estacionárias J - V e de medidas de transientes elétricos, de dispositivos do tipo BHJ tendo três diferentes camadas ativas: P3HT:PC₆₁BM, PCDTBT:PC₇₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM. A investigação da dinâmica de extração e recombinação de carga deu-se principalmente através de medidas de transientes elétricos baseadas nas tradicionais técnicas de transiente de fotocorrente (TPC) e transiente de fotovoltagem (TPV). No circuito elétrico experimental proposto para a realização das medidas foi adicionada uma resistência de carga (R_L) variável, atuando como um divisor de tensão com a resistência em série (R_s) do dispositivo, com o qual foi possível percorrer todo o quarto quadrante da curva característica J - V do dispositivo sob iluminação, isto é, da condição de curto-circuito à condição de circuito aberto. Com o patamar de tensão, devido à iluminação permanente, foi possível reconstruir a curva de corrente estacionária correspondente à tradicional medida com tensão aplicada (J - V). Os transientes elétricos $\Delta V(t)$, que foram obtidos sob a incidência do pulso de laser, apresentaram decaimento monoexponencial, com os quais obtivemos as curvas de tempo de relaxação (τ) em função da resistência R_L em dispositivos sob diferentes condições de iluminação permanente, partido do escuro até 1 Sol (100 mW/cm²). Tais medidas foram repetidas para diferentes temperaturas. As curvas foram divididas em três regiões distintas. Na região I identificamos o domínio da extração de carga; na região II a competição entre os dois mecanismos, extração e recombinação; e por fim, na região III, o domínio da recombinação bimolecular. Adicionalmente, as curvas de τ - R_L foram analisadas utilizando o modelo de circuito equivalente com o qual foi possível obter uma expressão

analítica capaz de descrever todo o comportamento da curva. A partir do estudo utilizando um modelo analítico de fotocorrente, baseado na cinética de recombinação de segunda ordem, foram obtidas a dependência de parâmetros como a probabilidade de dissociação do estado de transferência de carga (CT) e o parâmetro θ (figura de mérito) com a temperatura, com os quais analisamos a influência de propriedades microscópicas, tais como mobilidade de carga e coeficiente de recombinação, na resposta do dispositivo sob iluminação.

Palavras-chave: Dispositivos fotovoltaicos orgânicos, transientes elétricos, recombinação de carga, circuito equivalente.

ABSTRACT

DA CUNHA, M. R. P. **Studies of electrical properties of organic photovoltaic devices: characterization in stationary and transient regime.** 2020. 127 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

The development of organic solar cells of BHJ type (bulk heterojunction) has allowed, over the past few years, a significant increase in the power conversion efficiency, thus making closer their use on a large scale. The knowledge of the phenomena that involve the photovoltaic process and its limiting factors are essential factor for the improvement and development of more efficient devices. In this sense, in the present doctoral thesis, the phenomena that govern the generation, transport and recombination of photocarrier were studied, which are responsible for device under operation. For this, initially, photovoltaic optimization and characterization were performed, through J-V stationary measurements and electrical transient measurements, having three different active layers in the BHJ cells: P3HT:PC₆₁BM, PCDTBT:PC₇₁BM e PTB7-Th: PC₇₁BM. Investigations of charge extraction dynamics of and recombination took place mainly through measurements of electrical transients based on the traditional photocurrent transient (TPC) and photovoltaic transient (TPV) techniques. In an equivalent circuit, proposed to explain the measurements, a variable load resistance (R_L) was added, acting as a voltage divider with the series resistance (R_S) of the device, with which it was possible to cover the entire fourth quadrant of the curve, from the short circuit condition to the open circuit one. With the base line voltage, due to the standing lighting, it was possible to reconstruct the stationary current curve corresponding to the traditional measure with applied voltage (J - V). The electrical transients $\Delta V(t)$, obtained under the incidence of the laser pulse, showed monoexponential decay, with which we obtained the relaxation time curves (τ) as a function of the resistance R_L of the devices under different conditions of standing lighting, from the dark to 1 Sun (100 mW/cm²). Such measurements were repeated for different temperatures. The curves were divided into three distinct regions. In region I, we identified the domain of extraction of charge carriers; in region II, the competition between the two mechanisms, extraction and recombination; and finally, in region III, the domain of bimolecular recombination. In addition, the τ - R_L curves were analyzed using an equivalent circuit, with which was possible to obtain an analytical expression to describing the entire behavior of the τ - R_L curve. Besides, from the study using a photocurrent analytical model, based on second order recombination kinetics, parameters as the probability of dissociation of the charge transfer

state (CT) and the figure of merit θ with temperature were obtained. From this, we analyze the influence of microscopic properties, such as charge carrier mobility and recombination coefficient as the response of the device under lighting.

Keywords: Organic photovoltaic devices, electrical transients, recombination of charge carriers, equivalent circuit.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Classificação das células solares por gerações.....	24
Figura 1.2 – Recorde de eficiências em células solares de diferentes gerações. Destaque para as células solares orgânicas (círculos vermelhos) que datam de 2001 a 2019.	25
Figura 2.1 – a) Representação da formação dos orbitais moleculares σ e π em semicondutores orgânicos a partir de uma molécula de etileno. b) Ilustração da formação do HOMO (orbital molecular mais alto ocupado e LUMO (orbital molecular mais baixo desocupado separado por uma diferença energética E_g	30
Figura 2.2 – Representação esquemática de uma cadeia polimérica com diferentes comprimentos de conjugação juntamente a distribuição de bandas de energia com suas respectivas energias proibidas.	31
Figura 2.3 – Representação do mecanismo de transporte via saltos (<i>hopping</i>) entre os estados e da distribuição gaussiana de estados.	32
Figura 2.4 – Injeção de elétrons a partir do metal para o semicondutor (a) modelo de Flower-Nordheim, (c) modelo de injeção termiônica Richardson-Schottky.	33
Figura 2.5 – Representação simplificada do princípio de funcionamento de uma célula solar do tipo heterojunção de volume. (1) Geração do éxciton no material doador; (2) Difusão do éxciton até a interface do material aceitador e formação do estado CT; (3) Dissociação do estado CT em portadores de carga livres; (4) Transporte de carga; (5) Coleção das cargas pelos eletrodos.....	34
Figura 2.6 – Espectro de irradiação solar AM 0 e AM 1.5.....	35
Figura 2.7 – Diagrama que ilustra o mecanismo de dissociação do éxciton a partir da geração (estado singleto), transferência do elétron para o material aceitador (estado CT) e dissociação em cargas livres (CS).	36
Figura 2.8 – Curva característica de corrente-tensão de uma célula solar no escuro e sob iluminação e curva de potência	40
Figura 2.9 – a) Circuito equivalente para descrever o funcionamento de um dispositivo fotovoltaico real.....	43
Figura 2.10 – Efeito do aumento da a) resistência em paralelo e b) resistência em série nas curvas de corrente-tensão.	44
Figura 3.1 – a) Estrutura química dos polímeros absorvedores de luz e doadores de elétrons utilizados neste trabalho. b) Diagrama de níveis de energia dos polímeros P3HT, PCDTBT e PTB7-Th. c) Espectro de absorbância normalizada dos polímeros.	46
Figura 3.2 – Estrutura química dos materiais aceitadores de elétrons utilizados neste trabalho a) PC ₆₁ BM e b) PC ₇₁ BM.	47

Figura 3.3 – Ilustração do processo de atuação do solvente aditivo em uma mistura bifásica polímero/fulereno.	48
Figura 3.4 – Ilustração do processo de fotolitografia. (a) substrato de vidro/ITO, (b) deposição do fotorresiste por spin-coating, (c) colocação da máscara de sombra, (d) exposição à luz ultravioleta (e) revelação, (f) resultado da padronização do ITO.	50
Figura 3.5 – a) Estrutura dos dispositivos fotovoltaicos. b) Ilustração da arquitetura final dos dispositivos após a evaporação do segundo eletrodo.....	52
Figura 3.6 – a) Porta-amostra utilizado para medidas em temperatura ambiente e atmosfera inerte ou vácuo. b) Porta-amostra utilizado no crisostato para realização de medidas sob diferentes temperaturas. c) Criostato Janis utilizado nas medidas variando temperatura.	54
Figura 3.7 – Ilustração do mecanismo de geração do potencial elétrico na técnica de transiente de fotovoltagem. a) potencial constante (V_{oc}) devido à iluminação permanente com o LED. b) geração do transiente de fotovoltagem (ΔV) devido ao pulso de laser.....	56
Figura 3.8 – Ilustração do mecanismo de geração de corrente elétrica na técnica de transiente de fotocorrente. a) corrente elétrica constante (J_{sc}) devido à iluminação permanente com o LED. b) geração do transiente de fotocorrente com carga ΔQ devido ao pulso de laser.....	57
Figura 3.9 – a) Ilustração do arranjo experimental utilizado na realização das medidas transientes com resistências variáveis. b) Representação da fonte de iluminação permanente (LED), pulso de laser e sinal transiente composto por um patamar estacionário (V_L) devido à iluminação permanente e a variação (ΔV_L) gerada a partir do pulso de laser.....	59
Figura 4.1 – Curva J-V do dispositivo baseado em P3HT:PC ₆₁ BM. a) no escuro e b) sob iluminação de 1 sol.	62
Figura 4.2 – Caracterização dos dispositivos com camada ativa baseada em PCDTBT:PC ₇₁ BM preparada sob diferentes condições (0% de DIO, 3% de DIO e 3% de DIO mais tratamento com metanol). a) Curvas J-V dos dispositivos no escuro. b) Curvas J-V dos dispositivos sob iluminação de 100 mW/cm ² . c) Parâmetros fotovoltaicos (J_{sc} , V_{oc} , FF e PCE) extraídos a partir das curvas dos dispositivos sob iluminação. d) Resistências em série e resistências em paralelo obtidas a partir dos ajustes utilizando o modelo de circuito equivalente das curvas sob iluminação.	64
Figura 4.3 – Imagens de AFM nas dimensões 5µm x 5µm da mistura PCDTBT:PC ₇₁ BM sob diferentes condições de preparação. a) sem DIO. b) com DIO e c) com DIO e tratamento com metanol.	65
Figura 4.4 – Caracterização dos dispositivos com camada ativa baseada em PTB7-Th:PC ₇₁ BM preparadas sob diferentes condições (sem DIO, 3% DIO e 3% DIO e tratamento com metanol). a) Curva J-V dos dispositivos no escuro. b) Curva J-V dos dispositivos sob iluminação de 100 mW/cm ² . c) Parâmetros fotovoltaicos (J_{sc} , V_{oc} ,	

FF e PCE) extraídos a partir das curvas dos dispositivos sob iluminação. d) Resistências em série e resistências em paralelo obtidos a partir do modelo de circuito equivalente.	67
Figura 5.1 – Curvas $\Delta V(t)$ obtidas com um dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/Ca-Al para diferentes valores de resistência de carga e iluminação constante de 1 sol. (a) Medidas realizadas para valores de R_L entre 50 Ω e 1 k Ω ; e (b) para R_L entre 1k Ω e 1 M Ω . As figuras inseridas mostram os mesmos resultados em escala monolog.	71
Figura 5.2 – Curvas τ - R_L obtidas a partir das medidas transientes $\Delta V(t)$ realizadas para diferentes intensidades de luz de fundo. A inserção mostra três regiões distintas: região I, onde τ - R_L é aproximadamente linear, região II, onde τ decai com R_L e região III na qual τ não varia com R_L	73
Figura 5.3 – Curvas de τ - R_L obtidas para dispositivo baseado em PTB7-Th: PC ₇₁ BM sob iluminação permanente de 1 sol para temperaturas de 200 K, 250 K e 300 K. ..	77
Figura 6.1 – Circuito equivalente para análise do caso estacionário.	80
Figura 6.2 – a) Curva J-V do dispositivo baseado em PTB7-Th:PC ₇₁ BM sob iluminação de 1 sol onde a linha cheia é a medida obtida pelo eletrômetro, os símbolos foram obtidos a partir das medidas com resistência variáveis e a linha tracejada é o ajuste com o modelo de circuito equivalente. b) Curva de J- R_L . c) Curva V_L - R_L	82
Figura 6.3 – a) Curva J-V a partir das medidas variando R_L com a identificação das três regiões e inserção da curva de τ - R_L b) Gráfico da potência e tempo de decaimento em função da tensão.	83
Figura 6.4 – a) Circuito equivalente para análise das medidas transientes com resistências variáveis. b) Esboço do decaimento de tensão $\Delta V_d(t)$	84
Figura 6.5 – Simulações utilizando a equação (6.7) com a variação dos parâmetros: a) resistência em série (R_s), b) Resistência em paralelo (R_p), c) Fator de idealidade (n) e d) densidade de fotocorrente (J_{ph}).	88
Figura 6.6 – Simulação de R_d - R_L a partir da equação de Shockley para a corrente elétrica do diodo (equação (6.14))	89
Figura 6.7 – Tempo de decaimento em função da resistência de carga para diferentes intensidades de iluminação permanente desde (100% sol a escuro). Os pontos representam os dados obtidos experimentalmente, enquanto as linhas vermelhas são simulações utilizando a equação (6.7) e os dados da tabela 6.1	90
Figura 6.8 – a) Curvas J-V sob iluminação de 1sol de dispositivos com baseados em P3HT:PC ₆₁ BM, PCDTBT:PC ₇₁ BM e PTB7-Th:PC ₇₁ BM. Linhas cheias representam as medidas com fonte de tensão aplicada enquanto os pontos representam as medidas obtidas através da resistência de carga. b) Curvas de potência elétrica dos dispositivos obtidas a partir das medidas J-V experimentais.	91

Figura 6.9 – Curvas de τR_L obtidos sob iluminação permanente de 1 sol e temperatura ambiente para os dispositivos baseados em P3HT:PC ₆₁ BM, PCDTBT:PC ₇₁ BM, PTB7-Th:PC ₇₁ BM. b) Curvas de τV para os dispositivos com diferentes composições de camada ativa.....	92
Figura 7.1 – a) Curvas J-V do dispositivo baseado em PCDTBT:PC ₇₁ BM no escuro sob variação de temperatura de 150 K a 300 K com intervalo de 30 K entre cada medida. b) Curvas J-V do dispositivo sob iluminação de 100 mW/cm ² para diferentes temperaturas.	97
Figura 7.2 – Parâmetros de caracterização fotovoltaicos para o dispositivo baseado em PCDTBT:PC ₇₁ BM sob iluminação de 1 sol e variação da temperatura de 150 K a 300 K: a) J _{sc} , b) FF, c) V _{oc} e d) PCE.....	98
Figura 7.3 – a) Curvas J-V do dispositivo baseado em PCDTBT:PC ₇₁ BM sob diferentes intensidade de iluminação no intervalo de 11% a 100% sol (1 sol = 100 mW/cm ²). b) Dependência dos parâmetros de caracterização fotovoltaicos J _{sc} , FF, V _{oc} e PCE com a variação da intensidade de iluminação.....	99
Figura 7.4 – a) J _{sc} em função da intensidade de iluminação para diferentes temperaturas. b) Dependência do V _{oc} com a intensidade de iluminação. Os pontos representam os dados experimentais e as linhas tracejadas são resultados do ajuste linear.	100
Figura 7.5 – Curvas de fotocorrente em função da tensão para temperaturas no intervalo de 150 a 300 K. Os pontos representam os resultados experimentais e as linhas cheias são os ajustes teóricos utilizando a equação (7.1).....	102
Figura 7.6 – a) Probabilidade de dissociação do estado CT-éxciton (P), à esquerda, e (1- P), à direita, em função da temperatura. b) Parâmetro θ em função da temperatura.	103
Figura 7.7 – Mobilidade de carga efetiva em função da temperatura obtida a partir do modelo de fotocorrente.	104
Figura 7.8 – FF em função do logaritmo de θ	105
Figura A.1 – Circuito equivalente proposto para a análise das medidas de transientes elétricos.	122
Figura B.1 – Simulação utilizando a equação de corrente a partir do circuito equivalente para diferentes fatores de idealidade do diodo. Análise da resistência em série a partir da derivada.....	125
Figura B.2 – Representação do circuito equivalente de um dispositivo fotovoltaico.....	126
Figura B.3 – Simulação da curva J-V a partir da equação da corrente para o circuito equivalente com diferentes fatores de idealidade do diodo. Destaque para a análise da obtenção da resistência em paralelo.....	127

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BHJ	Heterojunção de volume
CS	Portadores de carga livres
CT	Estado de transferência de carga
DIO	1,8 diiodooctano
HOMO	Orbital molecular mais alto ocupado
ITO	Óxido de índio dopado com estanho
LUMO	Orbital molecular mais baixo desocupado
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno)
PC ₆₁ BM	[6,6] – fenil-C61-ácido butírico metil ester
PC ₇₁ BM	[6,6] – fenil-C71-ácido butírico metil ester
PCDTBT	Poli [N-9'-heptadecanil-2,7-carbazol-alt-5,5-(4', 7'-di-2-tienil-2', 1', 3'-benzotiadiazol
PTB7-Th	Poli[4,8-bis(5-(2-etilhexil)tiofeno-2-il)benzo[1,2-b;4,5-b']ditiofeno-2,6-diil-alt-(4-(2-etilhexil)-3-fluorotiofeno [3,4-b] tiofeno-)-2-carboxilato-2-6-diil)]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	23
2	CONCEITOS FUNDAMENTAIS.....	29
2.1	Semicondutores Orgânicos	29
2.1.1	Injeção de carga	32
2.2	Princípio de Funcionamento de uma OPV-BHJ	34
2.2.1	Absorção da Luz e Geração do Éxciton.....	34
2.2.2	Difusão e Dissociação do Éxciton	36
2.2.3	Transporte e Extração	37
2.2.4	Modelos de Recombinação de carga	38
2.3	Parâmetros de Caracterização Fotovoltaica	40
2.3.1	Modelo de Circuito Equivalente	43
3	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1	Materiais	45
3.1.1	Doadores	45
3.1.2	Aceitadores	46
3.1.3	Solvente aditivo	47
3.2	Preparação dos dispositivos	49
3.2.1	Fotolitografia e limpeza dos substratos	49
3.2.2	Preparação e deposição das camadas.....	50
3.2.3	Deposição do eletrodo metálico.....	52
3.3	Caracterização dos Filmes	53
3.3.1	Microscopia de Força Atômica (AFM)	53
3.4	Caracterização Optoeletrônica	53
3.4.1	Caracterização DC (Corrente - Tensão)	53
3.4.2	Sistema para medida em atmosfera inerte e sob variação de temperatura.....	53
3.4.3	Sistema para medida sob iluminação.....	54
3.4.4	Transiente de Fotovoltagem (TPV) e Transiente de Fotocorrente (TPC)	55

3.4.5	Transientes elétricos com resistências variáveis	58
4	OTIMIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FOTOVOLTAICA	61
4.1	Resultados e Discussão	61
4.1.1	P3HT:PC ₆₁ BM	61
4.1.2	PCDTBT:PC ₇₁ BM.....	63
4.1.3	PTB7-Th:PC ₇₁ BM.....	66
4.2	Conclusão	68
5	MEDIDAS DE TRANSIENTES ELÉTRICOS.....	69
5.1	Medidas de transiente de voltagem	71
5.2	Análise conceitual das curvas $\tau-R_L$	73
5.3	Conclusão	77
6	TRANSIENTES ELÉTRICOS E RESPOSTA ESTACIONÁRIA J-V – MODELO DE CIRCUITO EQUIVALENTE	79
6.1	Desenvolvimento do modelo de circuito equivalente	79
6.1.1	Componente Estacionária.....	79
6.1.2	Componente transiente	83
6.2	Resultados com dispositivos baseados em P3HT:PC ₆₁ BM e PCDTBT:PC ₇₁ BM	91
6.3	Conclusão	92
7	ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE OPVS BASEADAS EM PCDTBT:PC₇₁BM.....	95
7.1	Resultados e Discussão	96
7.1.1	Efeito da temperatura nas medidas J-V	96
7.1.2	Dependência com a intensidade de iluminação – cinética de recombinação	98
7.1.3	Aplicação do modelo analítico de fotocorrente.....	101
7.2	Conclusão	105
8	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS	107
	REFERÊNCIAS.....	111
	APÊNDICE A – Soluções das equações transcendentais.....	121
	APÊNDICE B – Análise dos métodos para a determinação de R_s e R_p	125

1 INTRODUÇÃO

A utilização de fontes energéticas renováveis tem crescido bastante nos últimos anos. No Brasil, atualmente, cerca de 83% da matriz elétrica é oriunda de fontes renováveis, seja por meio de hidroelétricas, eólica, solar, biomassa e biogás.¹ Isto se deve à preocupação em relação aos impactos ambientais causados pelas fontes oriundas da queima de combustíveis fósseis, que tem como principal impacto a emissão para a atmosfera de gases do efeito estufa (GEE).² Além disso, a limitação quanto à disponibilidade de recursos fósseis, por tratar-se de uma fonte não renovável, torna a sua utilização cada vez mais indesejada, fato agravado pelo crescente aumento da demanda por energia. Dentre as fontes energéticas renováveis a solar apresenta destaque, pois, além de ser uma fonte inesgotável também é considerada limpa, devido ao baixo impacto ambiental causado pela implementação deste tipo de fonte, sobretudo para a obtenção de energia elétrica. A energia solar recebida pela Terra anualmente é cerca de 10 000 vezes maior que o atual consumo energético mundial, o que torna ainda mais atrativo o desenvolvimento de dispositivos capazes de aproveitar a energia solar recebida.³ Neste sentido, as células fotovoltaicas apresentam destaque como conversores de energia solar em energia elétrica. Atualmente, a maior parte das células solares comercializadas é fabricada a partir da utilização de materiais inorgânicos, silício, telureto de cádmio, selenetos, etc. No entanto, desafios relacionados ao custo de produção e condições de processamento abriram margem para o desenvolvimento e pesquisa de diferentes materiais para a fabricação dos dispositivos de filmes finos.

As células solares são categorizadas em três gerações, sumarizadas na Figura 1.1, baseadas no tipo de material constituinte e no estágio atual quanto a comercialização em larga escala.⁴ A primeira geração é composta por células fabricados a partir de silício mono e policristalino cuja eficiência de conversão é em torno de 15-22%. Este tipo de célula fornece as melhores eficiências dentre as tecnologias comercializadas atualmente e o mais alto tempo de vida dos dispositivos em operação, constituindo assim a maior parte dos dispositivos atualmente fabricados em larga escala. No entanto, o controle no processamento dos monocristais dificulta e encarece a fabricação deste tipo de dispositivo.^{5,6} Alternativamente, a utilização de silício amorfo (a-Si) em filme fino é economicamente mais viável, entretanto a eficiência de conversão obtida é em torno de 10%.⁷ Células de a-Si constituem a segunda geração juntamente com os dispositivos de filmes finos fabricados a partir do semicondutor telureto de cádmio (CdTe) (eficiências de 9-16%)⁸ e o semicondutor quaternário seleneto de cobre, gálio e índio (CIGS)

(eficiências de 10-12%).⁵ A terceira geração é constituída por tecnologias emergentes, isto é, células que apresentam grande potencial de aplicação, no entanto, ainda não são comercializadas em larga escala. Nesta categoria estão inclusas as células solares sensibilizadas por corante (DSSCs), as células solares orgânicas (OPVs) e dispositivos fabricados a partir de *quantum dots* e perovskitas. A relativa facilidade de processamento e possibilidade de utilização de técnicas como *roll to roll* e impressão, baixa quantidade de material necessário para a fabricação dos dispositivos, o que viabiliza economicamente a produção em larga escala, e flexibilidade mecânica são algumas das vantagens desta categoria de dispositivos. Apesar disso, questões relacionadas à estabilidade e tempo de vida dos dispositivos em condições ambientes e a baixa eficiência quando comparadas com as tecnologias que dominam o mercado ainda são questões a serem superadas para que este tipo de tecnologia se torne comercialmente competitiva.^{9,10}

Figura 1.1 – Classificação das células solares por gerações.

Fonte: Adaptada de SHARMA.⁵

Dentre as tecnologias emergentes as células solares orgânicas têm-se mostrado bastante promissoras. Em 1986, foi reportado na literatura por Tang et al.¹¹ os primeiros resultados de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Baseado em uma estrutura do tipo bicamada composta pela combinação de ftalocianina de cobre (CuPc) e de um derivado de perileno onde obtiveram-se dispositivos com eficiência de ~ 1%. No entanto, na estrutura bicamada a geração de portadores livres é limitada principalmente pelo baixo comprimento de difusão do éxciton (~10

nm) e a baixa área interfacial, o que resulta em uma alta recombinação dos éxcitons gerados longe da interface doador/aceitador (D/A) e consequentemente uma baixa eficiência dos dispositivos. Anos depois, 1990, Heeger e Sariciftci et al.^{12,13} mostraram que o politiofeno ao ser misturado com o fulereno C₆₀ formavam uma mistura bifásica e nanoestruturada, onde ocorria a transferência de elétrons do politiofeno para o C₆₀. Esse tipo de estrutura é denominado de heterojunção de volume (BHJ – *bulk heterojunction*). Em estruturas BHJ os materiais são misturados de forma a que a separação de fase D/A crie uma interface mais favorável à dissociação do éxciton e a recombinação seja minimizada tornando-se o tipo de estrutura mais utilizada na fabricação de OPVs. Ao longo dos anos muitos progressos foram obtidos no desenvolvimento de dispositivos mais eficientes. A Figura 1.2 apresenta a evolução em termo de eficiências de conversão obtidas para os diferentes tipos de células solares ao longo dos anos. Como pode ser observado os primeiros resultados acima de 1% datam de 2001 e após quase duas décadas a máxima eficiência de conversão obtida para OPVs de junção simples é de aproximadamente 18%,¹⁴ o que revela o grande potencial de aplicação deste tipo de tecnologia e o quanto está cada vez mais próxima de ser aplicada em larga escala industrial.

Figura 1.2 – Recorde de eficiências em células solares de diferentes gerações. Destaque para as células solares orgânicas (círculos vermelhos) que datam de 2001 a 2019.

Fonte: National Renewable Energy Laboratory.¹⁵

Relevantes progressos têm sido obtidos na síntese de novos materiais absorvedores de luz para promover um melhor aproveitamento da irradiação solar^{16,17}, na otimização de parâmetros de processamento no intuito de obter uma morfologia e arquiteturas mais favoráveis^{18,19}, na estabilidade em condições ambientes^{20,21} e na utilização de materiais na fabricação dos dispositivos que promovam menos impactos ambientais. Nesse último tópico destaca-se a utilização de solventes não-halogenados^{22,23} e do uso de não-fulerenos como aceitadores de elétrons.^{24,25} Além disso, diversos estudos têm sido desenvolvidos na busca pela compreensão dos fenômenos que regem cada etapa do processo fotovoltaico, e do entendimento dos processos que limitam a eficiência dos dispositivos. Outro aspecto importante é a influência de parâmetros intrínsecos relativos à estrutura e morfologia dos dispositivos, tais como mobilidade de carga e tempo de vida, que estão relacionadas à dinâmica de transporte e recombinação de carga, e como estes interferem diretamente na resposta do dispositivo em operação. Neste sentido, uma diversidade de técnicas experimentais tem sido desenvolvida no intuito de avaliar os processos decorrentes do fenômeno fotovoltaico em filmes finos. Dentre essas técnicas encontra-se o tempo de voo (TOF),²⁶ considerada uma das precursoras dentre as técnicas de transientes elétricos,²⁷ extração de corrente pelo aumento linear da tensão (CELIV)²⁸ e a sua variante Foto-CELIV²⁹, transiente de fotocorrente (TPC), transiente de fotovoltagem (TPV).³⁰ Por outro lado, estudos recentes discutem a confiabilidade de algumas dessas técnicas baseadas em transientes elétricos na investigação de processos relacionados a cinética de recombinação e a influência de elementos de circuitos sobre as respostas temporais obtidas, bem como os seus limites de aplicação.³¹⁻³⁴

Neste contexto, a presente tese de doutoramento tem como objetivo principal contribuir para o entendimento dos fenômenos que governam o funcionamento de dispositivos fotovoltaicos orgânicos com três diferentes composições de materiais doadores e aceitadores na camada ativa. Para isso, a investigação consistirá, principalmente, na realização de medidas em regime estacionário (J-V) e em medidas de transientes elétricos. Além disso, o trabalho tem o objetivo de analisar a influência da intensidade de iluminação e temperatura nos fenômenos de extração e recombinação de carga, a partir de medidas transientes e estudar a influência de parâmetros microscópios, tais como, mobilidade, tempo de vida e coeficiente de recombinação na resposta J-V através de modelo analítico de fotocorrente.

Estrutura da tese

Tendo em vista o cumprimento dos objetivos propostos para esta tese, a mesma foi estruturada na seguinte maneira: no Capítulo 2 apresentamos os principais conceitos físicos necessários para o entendimento e discussão dos resultados, bem como uma revisão bibliográfica atualizada a respeito dos conteúdos aqui abordados. O Capítulo 3 destina-se à apresentação dos procedimentos experimentais adotados na fabricação dos dispositivos fotovoltaicos, assim como os arranjos experimentais e embasamento teórico das técnicas utilizadas na caracterização dos dispositivos. A partir do Capítulo 4 apresentamos os resultados obtidos neste trabalho, onde primeiramente são apresentadas as caracterizações fotovoltaicas dos dispositivos através de medidas J-V. No Capítulo 5 apresentamos os resultados experimentais através das caracterizações por meio das medidas de transientes elétricos e a análise conceitual dos resultados obtidos. O Capítulo 6 destina-se à modelagem por meio de circuito equivalente desenvolvida para a interpretação dos resultados experimentais tanto no regime estacionário quanto no transiente. No Capítulo 7 apresentamos o estudo das propriedades elétricas sob diferentes condições de iluminação e temperatura em dispositivos baseados na camada ativa PCDTBT:PC₇₁BM e a análise por meio de equação analítica de fotocorrente. Para finalizar, no Capítulo 8 apresentamos a sumarização das conclusões obtidas nesta tese e perspectivas em relação a trabalhos que poderão ser desenvolvidos futuramente.

2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Este capítulo apresenta os principais conceitos físicos necessários para o entendimento e discussão dos resultados que serão apresentados nos próximos capítulos. Primeiramente, é relatada uma revisão sobre o mecanismo de condução em semicondutores orgânicos para aplicação em dispositivos fotovoltaicos. A descrição do processo fotovoltaico que compreende desde a absorção da luz pelo material doador de elétrons até a extração de carga pelos eletrodos, incluindo os principais mecanismos de perda envolvidos através do processo de recombinação descritos na literatura. Para finalizar, apresenta-se a descrição dos parâmetros fotovoltaicos extraídos através da curva característica de corrente-tensão do dispositivo.

2.1 Semicondutores Orgânicos

A descoberta de propriedades condutoras em materiais poliméricos, que até então eram considerados apenas como isolantes elétricos, realizada por Heeger, MacDiarmid e Shirakawa resultou no surgimento de uma nova classe de materiais, os chamados semicondutores orgânicos. Através da dopagem do poliacetileno com bromo, cloro ou vapor de iodo foi mostrado que a sua condutividade poderia aumentar em até dez ordens de grandeza tornando as suas propriedades de condução comparáveis a dos metais.^{35,36} Com isso, os semicondutores orgânicos tornaram-se bastante atrativos para aplicação na fabricação de dispositivos optoeletrônicos, tais como, diodos emissores de luz (OLEDs), sensores, transistores, dispositivos fotovoltaicos (OPVs), dentre outros, pois estes associam as propriedades de condução elétricas características dos semicondutores inorgânicos com as propriedades mecânicas e químicas características dos materiais orgânicos.^{37,38}

Dentre os semicondutores orgânicos encontram-se as moléculas pequenas e os polímeros. Os polímeros conjugados são caracterizados pela alternância de ligações simples e duplas entre os átomos de carbono. A configuração eletrônica é consequência da hibridização do tipo sp^2 . Este tipo de configuração apresenta três orbitais sp^2 coplanares e um orbital p_z perpendicular ao plano dos demais, conforme apresentado na Figura 2.1a para a molécula de etileno (C_2H_4). A sobreposição dos orbitais sp^2 de átomos vizinhos resulta em ligações covalentes fortemente localizadas, ligação σ , enquanto que a sobreposição dos orbitais perpendiculares p_z forma a ligação π . Neste caso, o par de elétrons é deslocalizado em torno dos dois núcleos de hidrogênio.³⁹ No estado fundamental os elétrons estão emparelhados nos

orbitais π de mais baixa energia, onde o último orbital preenchido é chamado de HOMO (orbital molecular mais alto ocupado) e na banda π^* o orbital mais baixo não ocupado é chamado de LUMO (orbital molecular mais baixo desocupado) (Figura 2.1b), análogos à banda de valência e banda de condução nos semicondutores inorgânicos. Devido à menor diferença energética (E_g) entre os orbitais π e π^* , quando comparados aos orbitais σ , estes são responsáveis pelas propriedades ópticas e eletrônicas da molécula. Em semicondutores orgânicos a diferença energética E_g é em torno de 1,5 a 3,5 eV, mais alta que a energia térmica à temperatura ambiente ($k_B T = 26 \text{ meV}$).⁴⁰

Figura 2.1 – a) Representação da formação dos orbitais moleculares σ e π em semicondutores orgânicos a partir de uma molécula de etileno. b) Ilustração da formação do HOMO (orbital molecular mais alto ocupado) e LUMO (orbital molecular mais baixo desocupado) separado por uma diferença energética E_g .

Fonte: Elaborada pela autora.

As propriedades semicondutoras da cadeia polimérica são afetadas pelo seu comprimento de conjugação e cada segmento conjugado equivale a um poço de potencial onde os portadores de carga ficam confinados, conforme ilustrado na Figura 2.2. Com o aumento do comprimento de conjugação os elétrons tornam-se mais deslocalizados, o que favorece o aumento da mobilidade de carga ao longo da banda e a proximidade dos níveis de energia, logo uma menor energia E_g . Semelhantemente, quanto menor o comprimento de conjugação maior E_g . A conjugação de uma cadeia pode ser rompida devido a defeitos, torções e segmentos não conjugados.⁴¹ Sendo assim, em uma estrutura desordenada, como no caso dos semicondutores poliméricos, resulta em uma distribuição de densidade de estados em torno dos níveis HOMO e LUMO.

Figura 2.2 – Representação esquemática de uma cadeia polimérica com diferentes comprimentos de conjugação juntamente a distribuição de bandas de energia com suas respectivas energias proibidas.

Fonte: Adaptada de AURÉLIO.⁴¹

A mobilidade de carga em semicondutores orgânicos é menor que em semicondutores inorgânicos, isso se deve aos mecanismos de condução característicos dos materiais orgânicos. Ao tratar-se dos mecanismos de transporte de carga em sistemas desordenados o modelo de desordem gaussiana de estados (GDM) desenvolvido por Bäessler et al.⁴² é o que melhor descreve o transporte entre os estados em sistemas conjugados. Os níveis HOMO e LUMO são aproximados por uma gaussiana de largura 2σ , como ilustrado na Figura 2.3. O transporte dos portadores de carga ocorrem por meio de saltos (*hopping*) entre os estados localizados. A equação de Miller-Abrahams (2.1) descreve a probabilidade ν_{ij} de um salto ocorrer e este depende tanto da distância entre os estados (R_{ij}) quanto da diferença energética ($E_j - E_i$).^{43,44}

$$\nu_{ij}(E_i, E_j, R_{ij}) = \nu_0 \exp(-2\gamma R_{ij}) \begin{cases} \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{k_B T}\right) & \text{se } E_j > E_i \\ 1 & \text{se } E_j < E_i, \end{cases} \quad (2.1)$$

O fator γ descreve a probabilidade de tunelamento através da barreira de potencial, ν_0 é a frequência de escape, T é a temperatura e k_B é a constante de Boltzmann. Se o estado $E_j > E_i$, a probabilidade ν_{ij} , dependerá da energia de ativação térmica. Para o caso de $E_j < E_i$ nenhuma energia térmica adicional é necessária. O nível de transporte (E_{tr}) é definido como o

nível em que os portadores são considerados livres. Se não houver ativação térmica os portadores relaxam e ocupam os níveis mais baixos na distribuição de estados.

Figura 2.3 – Representação do mecanismo de transporte via saltos (*hopping*) entre os estados e da distribuição gaussiana de estados.

Fonte: Adaptada de WAGENPFAHL.⁴³

A baixa mobilidade de carga em sistemas orgânicos é comumente descrita pelo modelo de múltiplas armadilhas (*multiple trap and release- MTR*). Neste modelo a cauda da distribuição gaussiana é associada a uma alta concentração de níveis de armadilhas. As armadilhas são estados localizados devido a defeitos ou impurezas que atuam como poços de potencial para os portadores de carga impedindo que estes participem do transporte. Estas podem ser rasas (*shallow traps*) localizadas próximo ao nível E_{tr} . Neste caso, o portador pode saltar para o nível de transporte através de ativação térmica. Já as armadilhas profundas (*deep traps*) são localizadas próximo ao centro do *gap* e requerem um maior gasto energético para que o portador de carga seja transferido para o nível de transporte.⁴³

2.1.1 Injeção de carga

Os semicondutores orgânicos não dopados apresentam uma baixa densidade de carga intrínseca, assim a menos que cargas sejam injetadas pelos eletrodos ou geradas por excitação óptica, estes são considerados isolantes. A injeção de elétrons do metal para o semicondutor é determinada pela altura da barreira de potencial na interface e esta pode ser superada por meio de tunelamento ou ativação térmica.^{45,46} No modelo descrito por Fowler-Nordheim (FN) a injeção de carga ocorre por meio de tunelamento através da barreira na interface metal/semicondutor, assim, na condição de alto campo elétrico, elétrons podem atravessar uma

barreira retangular e serem injetados no semicondutor (Figura 2.4a). Inicialmente este modelo foi desenvolvido para descrever a emissão de elétrons do metal para o vácuo e por não considerar o efeito de carga imagem o torna não aplicável na análise de diodos orgânicos.⁴⁵ A dependência da corrente com o campo aplicado é dada por:

$$J_{FN}(E) \cong E^2 \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m_{ef}}\phi^3}{3\hbar qE}\right) \quad (2.2)$$

onde E é campo elétrico, ϕ é função trabalho do metal, m_{ef} é a massa efetiva, h é constante de Planck, q é a carga do elétron.

Figura 2.4 – Injeção de elétrons a partir do metal para o semicondutor (a) modelo de Flower-Nordheim, (c) modelo de injeção termiônica Richardson-Schottky.

Fonte: Adaptada de KOHLER.⁴⁵

Para baixo campo elétrico e alta temperatura a injeção é dominada pela ativação térmica. No modelo de injeção termiônica descrita por Richardson-Schottky,⁴⁷ para que os elétrons sejam injetados no semicondutor estes devem possuir energia térmica suficiente para ultrapassar a barreira de potencial na interface. O modelo leva em consideração o efeito de carga imagem, o que reduz a barreira de injeção. O efeito carga imagem é mostrado na Figura 2.4b. A densidade de corrente devido a injeção termiônica é descrita como:

$$J_{RS} = T^2 \exp\left(-\frac{\Delta - \Delta\phi}{k_B T}\right) \exp\left[\frac{\left(\frac{q^3 V}{4\pi\epsilon_0 \epsilon d}\right)^{\frac{1}{2}}}{k_B T}\right] \quad (2.3)$$

onde T é a temperatura, V é tensão aplicada, k_B é constante de Boltzmann, ε é a constante dielétrica, ε_0 permissividade elétrica no vácuo e d é a espessura.

2.2 Princípio de Funcionamento de uma OPV-BHJ

O princípio de funcionamento de um dispositivo fotovoltaico orgânico do tipo BHJ pode ser descrito basicamente pelas seguintes etapas: (1) absorção da luz pelo material doador e geração do éxciton; (2) difusão do éxciton até a interface doador/aceitador e dissociação em cargas livres; (3) transporte dos portadores de carga, elétrons e buracos, e (5) extração das cargas em seus respectivos eletrodos. A seguir, na Figura 2.5 é apresentada o detalhamento de cada etapa.

Figura 2.5 – Representação simplificada do princípio de funcionamento de uma célula solar do tipo heterojunção de volume. (1) Geração do éxciton no material doador; (2) Difusão do éxciton até a interface do material aceitador e formação do estado CT; (3) Dissociação do estado CT em portadores de carga livres; (4) Transporte de carga; (5) Coleta das cargas pelos eletrodos.

Fonte: Elaborada pela autora.

2.2.1 Absorção da Luz e Geração do Éxciton

Ao incidir luz na camada ativa, através do eletrodo transparente, o fóton absorvido pelo material doador promove um elétron do HOMO para o LUMO formando um par elétron-buraco, Figura 2.5b, chamado de éxciton Frenkel e este mantém-se ligado através da atração Coulombiana. Nos semicondutores inorgânicos ($\varepsilon > 10$) o éxciton formado é do tipo Wannier-Mott, neste caso a energia de ligação do par elétron-buraco é na ordem meV compatível com a energia térmica à temperatura ambiente (~ 26 meV). Sendo assim, nos semicondutores

inorgânicos os portadores são facilmente dissociados em cargas livres. No entanto, em semicondutores com baixa constante dielétrica ($\epsilon = 2-4$),⁴⁸ como no caso dos polímeros conjugados, a energia de ligação do par elétron-buraco é 0,3-1 eV, e devido à alta energia de ligação, há uma baixa probabilidade de dissociação do éxciton em cargas livres. Com isso, há a necessidade da utilização de dois materiais na camada ativa, sendo um deles mais eletronegativo para atuar como aceitador de elétrons.^{9,40}

A energia E_g do polímero doador determina a amplitude de absorção do espectro solar. Na Figura 2.6 é apresentado o espectro de irradiância da luz solar AM 0 e AM 1.5. O espectro AM 1.5 é considerado padrão para a caracterização de dispositivos fotovoltaicos. Este corresponde à intensidade de iluminação de 100 mW/cm² medido com um ângulo 48,2° em relação ao zênite. Em geral, nos polímeros conjugados a diferença energética (E_g) encontra-se entre 1,5 eV a 3 eV, sendo responsável pela emissão ou absorção na região visível do espectro eletromagnético. Para a aplicação de polímeros conjugados na fabricação de dispositivos fotovoltaicos o desafio é sintetizar materiais com menor E_g de energia para aumentar o aproveitamento da irradiação solar recebida. No caso de polímeros com E_g em torno de 2 eV, por exemplo, os fótons de menor energia não são absorvidos resultando em um aproveitamento de apenas cerca de 30% da radiação solar.⁴⁹

Figura 2.6 – Espectro de irradiação solar AM 0 e AM 1.5.

Fonte: Elaborada pela autora.

2.2.2 Difusão e Dissociação do Éxciton

Após a absorção da luz e geração do éxciton, este se difunde até a interface entre o material doador e aceitador. O pequeno comprimento de difusão do éxciton (~10-20 nm) é consequência do seu curto tempo de vida que é na ordem de 100 fs.⁵⁰ Assim, uma eficiente difusão do éxciton requer uma separação de fase doadora-aceitadora nanoestrutura. A relação do comprimento de difusão com o tempo de vida é dada por:

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (2.4)$$

onde D é o coeficiente de difusão e τ é o tempo de vida do éxciton.

A Figura 2.7 apresenta o diagrama que ilustra o mecanismo de dissociação do éxciton em cargas livres. A dissociação do éxciton singlete gerado pela absorção luz ocorre através da transferência da carga negativa para o material aceitador, levando à formação de um estado intermediário chamado estado de transferência de carga (CT), onde o par elétron-buraco continua ligado por interação Coulombiana. A transferência de carga na interface D/A é um processo ultrarrápido com escala temporal de femtossegundos.⁴⁰ Uma eficiente dissociação resulta em portadores de cargas livres (CS). Entre as etapas do processo de dissociação o par elétron-buraco pode decair, radiativamente ou não radiativamente, para o estado fundamental, resultando assim em perdas para o dispositivo já que estes portadores não irão contribuir para a fotocorrente.

Figura 2.7 – Diagrama que ilustra o mecanismo de dissociação do éxciton a partir da geração (estado singlete), transferência do elétron para o material aceitador (estado CT) e dissociação em cargas livres (CS).

O modelo de Onsager-Braun é o mais utilizado para descrever o processo de dissociação em OPVs. A dissociação do estado CT depende do campo elétrico e da temperatura através do coeficiente de dissociação (k_{diss}) e do coeficiente de recombinação (k_f), isto é, a chance do portador decair para o estado fundamental.^{43,51} Assim, a probabilidade de dissociação do estado CT em cargas livres é dada pela razão:

$$P(E, T) = \frac{k_{diss}(E, T)}{k_{diss}(E, T) + k_f} \quad (2.5)$$

onde o coeficiente de dissociação é dado por:

$$k_{diss} = \frac{3k_L}{4\pi r^3} \exp\left(\frac{E_B}{k_B T}\right) \frac{J_1(2\sqrt{-2b})}{\sqrt{-2b}} \quad (2.6)$$

k_L é o coeficiente de recombinação de Langevin, J_1 é a função de Bessel de ordem 1 com argumento $b = q^3 E / (8\pi \epsilon \epsilon_0 (k_B T)^2)$ e $E_B = q / (4\pi \epsilon \epsilon_0 r)$.

2.2.3 Transporte e Extração

Após a separação dos portadores de carga, estes precisam ser transportados aos seus respectivos eletrodos e extraídos antes que ocorra a recombinação. Os dois mecanismos responsáveis pelo transporte de carga ao longo da camada são o arraste (*drift*) pela ação do campo elétrico interno gerado pela diferença de função trabalho dos eletrodos e a difusão quando há gradiente de concentração dos portadores de carga.⁴⁰ Portanto, a densidade de corrente elétrica é dada por:

$$\begin{aligned} J_n &= q(\mu_n n E + D_n \nabla n) \\ J_p &= q(\mu_p p E - D_p \nabla p) \end{aligned} \quad (2.7)$$

onde q é carga do elétron, n e p representam a concentração de elétrons e buracos, respectivamente, E é o campo elétrico, μ é a mobilidade de carga e D é o coeficiente de difusão. A extração de portadores de carga contrários aos seus respectivos eletrodos é equivalente à recombinação. Isso pode ser evitado através do uso de camadas intermediárias bloqueantes. A

barreira energética na interface metal/semicondutor orgânico também pode dificultar a extração resultando, assim, na acumulação de cargas na interface e na curva característica I-V com a chamada forma *S-kink*.^{52,53} Portanto, para uma eficiente extração de carga deve-se utilizar contatos ôhmicos, isto é, que não oferecem barreira energética para a injeção ou extração dos portadores.

2.2.4 Modelos de Recombinação de carga

A recombinação é um dos principais mecanismos de perda em dispositivos fotovoltaicos orgânicos reduzindo assim a performance dos dispositivos. Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos no intuito de identificar os processos associados à recombinação.

Na recombinação monomolecular, também chamada de geminada, os portadores de carga têm o mesmo éxciton de origem. Este tipo de recombinação inclui os éxcitons que retornam ao estado fundamental antes de difundirem até a interface D/A e os pares que recombinam ainda na interface D/A antes da dissociação.⁵⁰ A recombinação monomolecular é predominante em semicondutores desordenados com baixa mobilidade e a cinética é dada por:

$$R = \frac{n}{\tau} \quad (2.8)$$

onde n é a densidade de elétrons e τ é o tempo de vida.

A recombinação bimolecular ou não geminada ocorre entre portadores de carga com diferentes éxcitons de origem. O modelo de Langevin é bastante utilizado para descrever a dinâmica de recombinação bimolecular em OPVs. Este modelo foi desenvolvido originalmente em 1908 com o intuito descrever a recombinação de íons em um reservatório. Para isso, levou-se em consideração que a recombinação entre íons opostos só poderia ocorrer se estes estivessem a uma distância menor que o raio de captura de Coulomb (r_c) (equação (2.9)).⁵⁴

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T} \quad (2.9)$$

Onde q é a carga do elétron, ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo, ϵ é a constante dielétrica, k_B é a constante de Boltzmann

A taxa de recombinação descrita por Langevin é dada pela equação (2.10), onde n e p são as concentrações de portadores, elétrons e buracos respectivamente, n_i e p_i são as concentrações de portadores intrínsecos.

$$R = \gamma_L(np - n_i p_i) \quad (2.10)$$

$$\gamma_L = \frac{q}{\varepsilon \varepsilon_0} (\mu_n + \mu_p) \quad (2.11)$$

O fator γ_L é o coeficiente de Langevin e depende da mobilidade para elétrons e buracos.

Por se tratar de uma recombinação em um meio homogêneo, se houver diferença de mobilidade entre os portadores de carga a recombinação será dominada pelo portador mais rápido.⁵⁵ Apesar do modelo de Langevin ser largamente utilizado no estudo de recombinação em células solares BHJ, o fato de a camada ativa ser constituída uma mistura bifásica leva a uma inconsistência na aplicação do modelo para a análise desses sistemas. Assim trabalhos recentes têm mostrado uma redução em relação previsto pela expressão de Langevin resultado na introdução do chamado fator de redução de Langevin (ζ).

$$\gamma = \zeta \gamma_L \quad (2.12)$$

De acordo com trabalhos reportados na literatura o fator ζ pode variar de 1 (puramente Langevin) a 10^{-3} dependendo do sistema.⁵⁰ A origem fundamental do fator de redução ainda é um tema em discussão. No entanto, alguns trabalhos indicam que este pode estar relacionado com a recombinação via estado de transferência de carga (CT).^{56,57}

Em 1984, Braun⁵⁸ propôs uma modificação no fator γ , assim a mobilidade efetiva seria dada pela média espacial entre as mobilidades. Isto seria para compensar a eventual diferença de mobilidades para elétrons e buracos devido aos componentes doador-aceitador da camada ativa. No trabalho desenvolvido por Koster et al.⁵⁵ a recombinação bimolecular ocorre na interface doador/aceitador. Neste caso, se um portador for muito mais rápido que o outro este chegará primeiro na interface D/A, porém a recombinação só irá ocorrer quando o portador mais lento também chegar ao mesmo ponto, ou seja, a recombinação é dominada pelo portador mais lento.

Outro modelo utilizado para descrever o processo de recombinação é o de Schokley-Read-Hall (SRH). No modelo SRH considera-se que a recombinação ocorre através de centros

de recombinação que são armadilhas preenchidas. Assim, a recombinação só irá acontecer quando o portador de carga oposta for capturado pelo centro de recombinação. Apesar de ser definida como uma recombinação bimolecular, o modelo SRH obedece a cinética de primeira ordem (equação (2.8)).⁵⁹

2.3 Parâmetros de Caracterização Fotovoltaica

Os principais parâmetros para determinação do desempenho de células solares são a corrente de curto-circuito (I_{sc}), tensão de circuito-aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão (PCE). Estes parâmetros podem ser obtidos através da medida de corrente-tensão do dispositivo. Na Figura 2.8 são apresentadas as curvas características de corrente-tensão de uma célula solar no escuro e sob iluminação bem como a curva de potência.

Figura 2.8 – Curva característica de corrente-tensão de uma célula solar no escuro e sob iluminação e curva de potência

Fonte: Elaborada pela autora.

No escuro o fluxo de corrente no dispositivo é devido apenas à injeção de carga pelos eletrodos, assim a corrente é dada pela equação do diodo:

$$I = I_0 \left\{ \exp \left(\frac{qV}{nk_B T} \right) - 1 \right\} \quad (2.13)$$

onde I_0 é a corrente de saturação, q é carga elementar, n é o fator de idealidade do diodo, V é o potencial aplicado.

Quando o dispositivo está sob iluminação a máxima corrente elétrica que pode ser extraída quando não há nenhuma tensão externa aplicada é a chamada corrente de curto-circuito (I_{sc}). Sendo assim, o I_{sc} é determinado pela quantidade de cargas extraídas pelos eletrodos e pelo número de fótons absorvidos.

A eficiência quântica de conversão (EQE) é razão entre a quantidade de fóton coletados pela quantidade de fótons incidentes para determinado comprimento de onda. Assim, através da medida de EQE é possível estimar a corrente de curto-circuito de acordo com,

$$I_{sc} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{q\lambda}{hc} EQE(\lambda) S(\lambda) d\lambda \quad (2.14)$$

onde λ é o comprimento de onda, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, $S(\lambda)$ é a irradiância espectral.

Outro parâmetro importante é a tensão de circuito-aberto. O V_{oc} é o potencial no qual o fluxo de corrente elétrica no dispositivo é aproximadamente nulo. Nesta condição, os portadores fotogerados são dirigidos aos seus respectivos eletrodos, no entanto, devido à ausência de extração estabelece-se uma diferença de potencial nas placas, o potencial de circuito-aberto. O estudo do V_{oc} é muito importante por monitorar os mecanismos de perdas, recombinação, já que nesta condição o campo interno no dispositivo é aproximadamente nulo limitando assim o transporte de cargas. Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos no intuito de determinar a origem do V_{oc} em células solares. Scharber et al.⁶⁰ publicaram em 2006 o primeiro trabalho baseado em uma relação empírica para determinação do V_{oc} . Neste trabalho foram analisadas diferentes combinações de polímeros doadores com o PCBM em células do tipo BHJ. A partir disso obtiveram a equação (2.15), a qual permite estimar o valor do V_{oc} a partir da diferença de energia entre o HOMO do material doador e LUMO do material aceitador:

$$V_{oc} = \frac{1}{q} (-|E_{HOMO}^D| + |E_{LUMO}^A|) - 0.3V \quad (2.15)$$

onde 0.3V é um fator empírico que representa as perdas de transporte nos eletrodos, q é a carga elementar, E_{HOMO}^D é a energia do orbital mais alto ocupado do material doador, E_{LUMO}^A é a energia do orbital mais baixo desocupado do material aceitador.⁶¹ A tensão de circuito-aberto

também pode deduzida a partir da equação (2.13) considerando que na condição de circuito-aberto a corrente é nula teremos a seguinte expressão o V_{oc} ,

$$V_{oc} = \frac{nk_B T}{q} \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_0} - 1 \right) \quad (2.16)$$

onde I_{sc} é a corrente de curto-circuito e I_0 é a corrente de saturação reversa. Neste caso, a diferença energética do HOMO do doador e LUMO do aceitador está implícita no parâmetro I_0 .⁶²

O fator de preenchimento (FF) essencialmente descreve a competição entre extração e recombinação de carga. Este é calculado a partir do quociente entre a potência máxima gerada pela célula solar e o produto entre a corrente de curto-circuito pela tensão de circuito-aberto.

$$FF = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (2.17)$$

A eficiência de conversão (PCE) é o parâmetro mais comumente utilizado para avaliar a performance de uma célula solar. Esta é dada pelo quociente entre a potência máxima gerada pela célula e a potência de luz incidente. A potência máxima fornecida pela célula ser escrita como função dos parâmetros FF, I_{sc} e V_{oc} . Sendo assim, a eficiência de conversão de uma célula solar é dada por:

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{FF \times I_{sc} \times V_{oc}}{P_{inc}} \quad (2.18)$$

Idealmente, cada fóton absorvido pelo material aceitador deveria resultar na coleção de um elétron e um buraco pelos eletrodos. No entanto, a cada etapa do processo fotovoltaico está associado mecanismos de perda que consequentemente reduzem a eficiência de conversão final do dispositivo (PCE). Assim, a eficiência de conversão pode ser escrita como o produto da eficiência em cada etapa sendo estas: absorção da luz (η_{abs}), difusão do éxciton (η_{diff}), dissociação (η_{diss}), transporte (η_{tr}), e coleção de cargas (η_{col}).

$$PCE = \eta_{abs} \times \eta_{diff} \times \eta_{diss} \times \eta_{tr} \times \eta_{col} \quad (2.19)$$

2.3.1 Modelo de Circuito Equivalente

A resposta de uma célula solar sob operação é comumente representada através do modelo de circuito equivalente, conforme apresentado na Figura 2.9. Idealmente, sob iluminação a corrente extraída em função da tensão aplicada deveria ser controlada apenas pelo diodo. No entanto, o funcionamento de uma célula real as perdas na corrente são representadas pela resistência em série e a resistência em paralelo no circuito.⁶³

Figura 2.9 – a) Circuito equivalente para descrever o funcionamento de um dispositivo fotovoltaico real.

Fonte: Elaborada pela autora.

A resistência em série (R_s) está associada à resistência no volume da camada ativa, eletrodos e interface camada ativa/eletrodos. Enquanto, a resistência em paralelo (R_p) representa a fuga de corrente no dispositivo.⁶⁴ De acordo com o circuito equivalente (Figura 2.9) a corrente (I) que flui na junção em função da tensão aplicada (V) é dada por:

$$I = I_0 \left\{ \exp \left(\frac{q}{nk_B T} (V - IR_s) \right) - 1 \right\} + \frac{V - IR_s}{R_p} - I_{ph} \quad (2.20)$$

onde I_0 é a corrente de saturação, q é carga elementar, n é o fator de idealidade do diodo e I_{ph} é a corrente fotogerada.

A equação (2.20) é transcendental e um método comumente utilizado para obter a solução deste tipo de equação é através da função W de Lambert.^{65,66} Com a solução da equação é possível fazer o ajuste da curva experimental I-V e extrair os parâmetros R_s e R_p . No Apêndice A apresentamos detalhadamente a solução da equação (2.20). Outra maneira de obter as resistências em série e paralelo é através dos pontos de curto-circuito e de circuito aberto na curva de corrente-tensão do dispositivo. A resistência em paralelo é o inverso da derivada no ponto de tensão nula (Figura 2.10a) e a resistência em série é o inverso da derivada no ponto

corrente nula (Figura 2.10b). No Apêndice B é apresentado uma análise da aplicabilidade destes dois métodos para a determinação de R_s e R_p . Na Figura 2.10 também são mostrados os efeitos do aumento da resistência em série e paralelo na curva I-V resultando, principalmente, em mudança no FF. Portanto, para dispositivos com melhores performances R_p deve ser maximizado e R_s minimizado.

Figura 2.10 – Efeito do aumento da a) resistência em paralelo e b) resistência em série nas curvas de corrente-tensão.

Fonte: Elaborada pela autora.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e procedimentos experimentais adotados na fabricação dos dispositivos fotovoltaicos, bem como as técnicas utilizadas na caracterização dos dispositivos estudados neste trabalho. Todo o processo de fabricação e caracterização das amostras foi realizado nos laboratórios do Grupo de Polímeros Bernhard Gross do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

3.1 Materiais

3.1.1 Doadores

O polímero poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) é considerado protótipo sendo bastante estudado na fabricação de células solares orgânicas. Este apresenta um gap energético de aproximadamente 2 eV⁶⁷ e mobilidade de buracos de 10^{-3} cm²/V.s a 10^{-4} cm²/V.s.⁶⁸ Neste trabalho, o P3HT utilizado foi adquirido da Sigma-Aldrich com regiorregularidade de 98% e massa molecular de 45 kg/mol.

A síntese de novos materiais, tais como copolímeros, baseados na estrutura doador/aceitador tem promovido o desenvolvimento de células solares orgânicas com melhores performances. O copolímero poli [N-9'-heptadecanil-2,7-carbazol-alt-5,5-(4',7'-di-2-tienil-2',1', 3'- benzotiadiazol)] (PCDTBT) possui um gap energético de 1.9 eV e apresenta uma maior estabilidade em condições ambientes quando comparado com o P3HT.^{69,70} Além disso, a sua baixa energia do HOMO favorece a obtenção de dispositivos com valores mais altos de tensão de circuito-aberto.²⁹ O PCDTBT utilizado neste estudo foi obtido da 1-Material Inc.

Outro copolímero utilizado para compor a camada ativa na fabricação dos dispositivos utilizados neste trabalho foi o poli[4,8-bis(5-(2-etilhexil)tiofeno-2-il)benzo[1,2-b;4,5-b']ditiofeno-2,6-diil-alt-(4-(2-etilhexil)-3-fluorotiofeno [3,4-b] tiofeno-)-2-carboxilato-2-6-diil)] (PBDTT-FTTE) obtido comercialmente da *Solarmer*. Este copolímero também é conhecido como PBDTTT-EFT, PCE-10 ou PTB7-Th.⁷¹ A partir daqui, será utilizada apenas a nomenclatura PTB7-Th ao referir-se a este material. O PTB7-Th possui um gap eletrônico de aproximadamente 1,6 eV⁷² e portanto, sua absorção abrange uma região maior no visível do espectro eletromagnético, o que viabiliza a sua utilização em células solares orgânicas alcançando eficiências em torno de 9 -10,3 %.^{73,74} A Figura 3.1a apresenta a estrutura química dos três diferentes polímeros escolhidos para atuarem como materiais absorvedores de luz nos

dispositivos fotovoltaicos fabricados neste trabalho, bem como o diagrama de níveis de energia (Figura 3.1b) e o espectro de absorbância normalizada (Figura 3.1c).

Figura 3.1 – a) Estrutura química dos polímeros absorvedores de luz e doadores de elétrons utilizados neste trabalho. b) Diagrama de níveis de energia dos polímeros P3HT, PCDTBT e PTB7-Th. c) Espectro de absorbância normalizada dos polímeros.

Fonte: Elaborada pela autora.

3.1.2 Aceitadores

Derivados de fulerenos, em especial, o [6,6] – fenil-C₆₁-ácido butírico metil ester (PC₆₁BM) e [6,6] – fenil-C₇₁-ácido butírico metil ester (PC₇₁BM) são bastante utilizados como aceitadores de elétrons em sistemas bifásicos doador/aceitador. Isso se deve, principalmente, à mobilidade de elétrons ($\sim 10^{-4}$ V/cm².s) ser próxima à dos buracos na fase doadora, à sua alta afinidade eletrônica, à facilidade de solubilização em diversos solventes orgânicos, e também pela fácil miscibilidade em diversos polímeros doadores.^{49,75} O PC₆₁BM possui uma configuração simétrica, conforme mostrado na Figura 3.2a. Já o PC₇₁BM apresenta uma configuração assimétrica (Figura 3.2a) e possui uma melhor absorção da luz visível quando comparado ao PC₆₁BM.⁷⁶ A diferença de energia do HOMO do material doador e LUMO do

material aceitador influenciam na determinação no limite superior da tensão de circuito aberto do dispositivo, conforme mencionado na seção 2.3. Assim, a escolha adequada dos materiais que irão compor a camada ativa do dispositivo é de fundamental importância para a obtenção de dispositivos com melhores performances. Neste trabalho, foram fabricados dispositivos com três combinações D/A na camada ativa: P3HT:PC₆₁BM, PCDTBT:PC₇₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM. O diagrama de níveis de energia dos derivados de fulereno utilizados é mostrado na Figura 3.2b. Ambos foram adquiridos da American Dye Source Inc.

Figura 3.2 – Estrutura química dos materiais aceitadores de elétrons utilizados neste trabalho a) PC₆₁BM e b) PC₇₁BM.

Fonte: Elaborada pela autora.

3.1.3 Solvente aditivo

A morfologia da camada ativa é um dos fatores importantes para obtenção de dispositivos fotovoltaicos mais eficientes. Neste sentido, diversos métodos têm sido empregados no intuito de obter uma morfologia cuja separação de fase doador/aceitadora seja a mais favorável à dissociação do éxciton e percolação dos portadores, elétrons e buracos, aos seus respectivos eletrodos. Tratamentos térmicos,^{77–79} tratamentos utilizando vapor de solvente^{80,81} e adição de solventes aditivos^{82–84} têm demonstrado-se como métodos bastante eficientes. Além disso, fatores como razão doador/aceitador, concentração e peso molecular também influenciam na morfologia da camada.⁷¹

O emprego de solventes aditivos, tais como, 1-cloronaftaleno (CN), 1,8 octanoditiol (ODT) e 1,8 diiodooctano (DIO) tem promovido uma melhora na nanomorfologia resultando em dispositivos com melhores performances.^{82,84–86} A escolha do solvente aditivo baseia-se

nos seguintes critérios: i) apenas um dos materiais que compõem a mistura bifásica deve ser solúvel ao aditivo, normalmente o material aceitador, e ii) o solvente aditivo deve ter o ponto de ebulição mais alto que o do solvente principal.⁸⁴ Neste trabalho, foi usado como solvente aditivo o DIO obtido comercialmente da Sigma-Aldrich, este possui ponto de ebulição de 167-169 °C e como solvente principal o clorobenzeno (CB) anidro cujo ponto de ebulição é 132 °C. A Figura 3.3 apresenta a ilustração do mecanismo de atuação do solvente aditivo na formação da morfologia de uma mistura bifásica. A dissolução do fulereno pelo solvente aditivo promove a formação de domínios, além disso, devido ao alto ponto de ebulição do solvente aditivo em relação ao solvente principal, o fulereno tende a permanecer em solução durante a secagem o que resulta em um maior controle da separação de fase e morfologia do filme.⁸³

Figura 3.3 – Ilustração do processo de atuação do solvente aditivo em uma mistura bifásica polímero/fulereno.

Fonte: Adaptada de JAE.⁸³

Além da escolha adequada do solvente aditivo para a mistura bifásica, a proporção do aditivo em relação ao solvente principal é outro aspecto importante. Foi utilizado a proporção de 3% v.v por apresentar-se como ideal em dispositivos utilizando os sistemas PCDTBT:PC₇₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM a partir de trabalhos desenvolvidos anteriormente no grupo de pesquisa e resultados reportados na literatura.^{82,87–89}

3.2 Preparação dos dispositivos

3.2.1 Fotolitografia e limpeza dos substratos

Na fabricação dos dispositivos foram utilizados substratos de vidro recobertos com uma fina camada, aproximadamente 120 nm, de óxido de índio dopado com estanho (ITO) obtidos comercialmente da Delta Technologies com resistência de folha de 8-12 Ω/sq . O ITO é bastante utilizado como eletrodo, coletor/injetor de buracos (anodo), em dispositivos fotovoltaicos devido a sua baixa função trabalho (-4.8 eV), transparência na região visível do espectro eletromagnético e alta condutividade elétrica (10 a 10^3 S/cm).⁶⁷ A delimitação da área ativa do dispositivo foi obtida através da técnica de fotolitografia. A técnica consiste basicamente na transferência de um padrão geométrico sobre a superfície desejada através da exposição de um filme fotossensível à luz UV e utilização de uma máscara de sombra. Para isso, foram utilizados substratos de vidro/ITO nas dimensões 15 mm x 21 mm submetidos a um processo de limpeza inicial que consistiu na lavagem com detergente comum e água corrente. Em seguida, os substratos foram submetidos a banhos ultrassônicos sequenciais, 15 minutos cada, em detergente Extran, acetona, isopropanol e enxágue com água *Milli-Q* entre cada etapa. Para finalizar o processo de limpeza os substratos foram secos com jato de ar comprimido.

A ilustração do processo de fotolitografia é apresentada na Figura 3.4. Após a limpeza dos substratos, prosseguiu-se com a deposição do fotorresiste positivo AZ 1512 através da técnica de *spin-coating* com rotação de 2000 rpm durante 30 s (Figura 3.4b). Em seguida, os filmes foram tratados termicamente a 120 °C durante 4 minutos a fim de remover o solvente residual e aumentar a adesão do filme sobre a superfície do substrato. Para etapa seguinte, colocou-se uma máscara de sombra com o padrão geométrico desejado (Figura 3.4c) e então, os filmes foram expostos à luz ultravioleta (UV) durante 3 minutos (Figura 3.4d). O fotorresiste positivo é um composto fotossensível que se torna solúvel ao ser exposto à luz UV e pode facilmente ser removido através do uso de uma solução reveladora. Sendo assim, após a exposição da região desejada à luz, este foi removido através do enxágue em uma solução reveladora *Developer AZ 300 MIF* (Figura 3.4e). Logo após, os filmes foram mergulhados em uma solução aquosa de ácido clorídrico a 8 molar para remoção do ITO da região de interesse. Ao verificar que ITO foi completamente removido da região desejada, os substratos foram enxaguados em água *Milli-Q* e depois submersos em acetona para remoção do fotorresiste da

região protegida pela máscara (Figura 3.4f). Ao término do processo de fotolitografia, os substratos foram submetidos ao mesmo processo de limpeza realizado inicialmente.

Figura 3.4 – Ilustração do processo de fotolitografia. (a) substrato de vidro/ITO, (b) deposição do fotorresiste por spin-coating, (c) colocação da máscara de sombra, (d) exposição à luz ultravioleta (e) revelação, (f) resultado da padronização do ITO.

Fonte: Elaborada pela autora.

3.2.2 Preparação e deposição das camadas

Após o processo de fotolitografia e limpeza conforme descrito na seção 3.2.1, os substratos foram submetidos a um tratamento de superfície utilizando plasma de oxigênio durante 4 minutos. Para isso, utilizou-se o equipamento Plasma Etch. A realização de tratamento de superfície é importante para a hidrofilição e remoção de contaminantes residuais da superfície desejada. Como camada transportadora de buracos foi utilizada a solução aquosa de poli (3,4-etilenodioxido-tiofeno):poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS) obtida comercialmente da Baytron. A solução foi filtrada utilizando um filtro PTFE de 0,45 μm de porosidade e depositada sobre a superfície do substrato através da técnica de spin-coating com

rotação de 2000 rpm durante 1 minuto. Ao final, obteve-se um filme de PEDOT:PSS com espessura em torno de 40 nm.

As etapas seguintes de fabricação dos dispositivos foram realizadas em atmosfera inerte através da utilização das glove boxes Inertec e MBraun, as quais apresentavam baixos níveis de O₂ e H₂O (< 10 ppm) para evitar efeitos de degradação durante o processo de fabricação das amostras. Sendo assim, logo após a deposição da solução de PEDOT:PSS, os filmes foram transferidos para a glove box Inertec e submetidos a um tratamento térmico de 120 °C durante 10 minutos para eliminação de quaisquer solventes residuais. Sobre o filme de PEDOT:PSS prosseguiu-se com a deposição da solução da camada ativa do dispositivo. A Tabela 3.1 apresenta os parâmetros de concentração, solvente, proporção D/A utilizados na preparação das soluções dos sistemas estudados neste trabalho. As soluções preparadas a partir do P3HT:PC₆₁BM foram mantidas em agitação com aquecimento a 65 °C por no mínimo 24 h e depositada por spin-coating. Em seguida, os filmes foram tratados termicamente a 140 °C durante 10 minutos. Já para os sistemas PCDTBT:PC₇₁BM e PTB7-Th: PC₇₁BM, as soluções foram mantidas em agitação e aquecimento a 65 °C por no mínimo 5 h e 1 h antes da deposição das soluções foram adicionados 3% v.v de DIO. Os parâmetros de frequência de rotação e espessura obtidas para cada sistema também são apresentados na Tabela 3.1

Tabela 3.1 – Parâmetros de concentração, solvente, proporção D/A, rotação e espessura dos sistemas bifásicos estudados neste trabalho.

Camada ativa (D:A)	Concentração (mg/ml)	Solvente	Proporção (D:A wt%)	Rotação (rpm)	Espessura* (nm)
P3HT:PC₆₁BM	40	oDCB	1:1	500	300 ± 5
PCDTBT:PC₇₁BM	25	CB	1:4	1500	86 ± 6
PTB7-Th:PC₇₁BM	20	CB	1:1.5	1000	100 ± 10

*As medidas de espessura foram realizadas utilizando um perfilômetro Veeco Dektak 150. A média e desvio padrão foram obtidos a partir de medidas em cinco diferentes regiões do filme.

Apesar do DIO promover a formação de uma morfologia mais favorável à dissociação do par elétron-buraco, em contrapartida, é mostrado na literatura que o dispositivo contendo este aditivo apresenta uma maior instabilidade e torna-se mais susceptível a degradações em condições ambientes. Isto se deve à presença de aditivo residual na camada ativa, já que este possui um alto ponto de ebulição. Por esta razão, tem-se utilizado tratamentos da camada ativa com solventes polares, tais como metanol, no intuito de eliminar solventes residuais e aumentar

a estabilidade da camada.⁹⁰⁻⁹² O tratamento com metanol consistiu na deposição de 100 μl de solvente sobre a camada ativa contendo o DIO, enquanto o substrato foi mantido em rotação por spin-coating a 4000 rpm durante 40 s. Após este processo os filmes foram acondicionados no escuro dentro da glove box por no mínimo duas horas antes da deposição dos eletrodos metálicos.

3.2.3 Deposição do eletrodo metálico

A última etapa na fabricação dos dispositivos consistiu na evaporação do segundo eletrodo. Para isso, as amostras foram transferidas para uma evaporadora localizada no interior da glove box MBraun. Na transferência das amostras entre as duas glove boxes foi utilizado um porta-amostra com vedação hermética para evitar a exposição à atmosfera ambiente. O cálcio (Ca) e o alumínio (Al) foram utilizados como segundo eletrodo devido aos seus valores de função trabalho favoráveis ($\Phi_{\text{Ca}} = -2.9 \text{ eV}$ e $\Phi_{\text{Al}} = -4.2 \text{ eV}$) à extração/injeção de portadores de carga. Sob uma pressão de aproximadamente $2 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ foi evaporado termicamente 40 nm de Ca e 70 nm de Al sobre o filme da camada ativa, com taxa de deposição de 1 $\text{\AA/s}$ e 5 $\text{\AA/s}$ respectivamente. Uma máscara de sombra foi utilizada para definir o padrão a ser metalizado. Na Figura 3.5a apresenta-se a ilustração arquitetura dos dispositivos fabricados. Ao término do processo de evaporação obtiveram-se seis dispositivos, em cada substrato, definidos pela região de sobreposição entre os eletrodos, cátodo e ânodo, e área ativa de 4.5 mm^2 cada, os quais podem ser acessados individualmente (Figura 3.5b).

Figura 3.5 – a) Estrutura dos dispositivos fotovoltaicos. b) Ilustração da arquitetura final dos dispositivos após a evaporação do segundo eletrodo.

Fonte: Elaborada pela autora.

3.3 Caracterização dos Filmes

3.3.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Conforme mencionado nas seções anteriores, os parâmetros utilizados para a fabricação dos dispositivos foram baseados em trabalhos desenvolvidos anteriormente no grupo de pesquisa, no entanto o sistema PCDTBT:PC₇₁BM foi estudado pela primeira vez no grupo de pesquisa através deste trabalho, exigindo assim uma análise mais detalhada em relação a otimização do dispositivo. Com isso, foi utilizada a técnica de microscopia de força atômica para a análise dos filmes de PCDTBT:PC₇₁BM com e sem a presença de solvente aditivo. Para isso foi utilizado um Microscópio de Força Atômica Nanoscope III, no modo contato intermitente obtendo-se imagens numa área de 5µm x 5µm. A aquisição de todas as imagens foi realizada em condições ambientes.

3.4 Caracterização Optoeletrônica

3.4.1 Caracterização DC (Corrente - Tensão)

A caracterização de corrente-tensão (I-V) é muito importante para determinação de propriedades de transporte e injeção de carga em dispositivos no escuro e através da curva característica I-V do dispositivo sob iluminação é possível extrair os principais parâmetros fotovoltaicos, tais como I_{sc} , V_{oc} , FF, PCE, R_s e R_p . Para as medidas I-V tanto no escuro quanto sob iluminação foi utilizado uma fonte de tensão/corrente Keithley modelo 2400. A técnica consiste basicamente na medida da corrente elétrica que passa pelo dispositivo quando este é submetido a uma diferença de potencial. A aquisição dos dados foi feita através de uma interface GPIB para o registro dos dados pelo computador.

3.4.2 Sistema para medida em atmosfera inerte e sob variação de temperatura

Na realização das medidas optoeletrônicas foram utilizados dois sistemas de porta-amostra. Na Figura 3.6a é apresentado o porta-amostra utilizado para realização de medidas em temperatura ambiente. A transferência da amostra foi realizada dentro da glove box, o que permitiu a realização de medidas em atmosfera inerte. Este mesmo porta-amostra também

possibilita a realização de medidas em vácuo. Para a realização de medidas em diferentes temperaturas, o dispositivo foi transferido para o porta-amostra exibido na Figura 3.6b e acoplado a um criostato Janis (Figura 3.6c). Através das janelas de quartzo do criostato é possível realizar a iluminação do dispositivo. Para a realização de medidas sob diferentes temperaturas o criostato foi mantido sob pressão em torno de 10^{-3} mbar para que o resfriamento da amostra fosse iniciado. Destacamos que nas medidas variando a temperatura realizamos o resfriamento até a temperatura mínima desejada e, então, sob condição de aquecimento as medidas foram realizadas de acordo com o intervalo de temperatura estabelecido. O monitoramento da temperatura foi realizado através de um controlador Lakeshore 331 com taxa de aquecimento 2 K/min.

Figura 3.6 – a) Porta-amostra utilizado para medidas em temperatura ambiente e atmosfera inerte ou vácuo. b) Porta-amostra utilizado no criostato para realização de medidas sob diferentes temperaturas. c) Criostato Janis utilizado nas medidas variando temperatura.

Fonte: Elaborada pela autora.

3.4.3 Sistema para medida sob iluminação

A fim de investigar o processo de fotogeração de cargas foram realizadas medidas sob iluminação. Para isso, utilizou-se um simulador solar Oriel Class AAA. O simulador solar consiste basicamente em uma lâmpada de xenônio com um filtro AM 1.5 G. A calibração do sistema foi realizada utilizando um medidor de potência Ophir acoplado a um fotodiodo com área de $1,13 \text{ cm}^2$. O fotodiodo foi centralizado e posicionado em relação ao simulador de

maneira que a potência medida fosse de 100 mW/cm^2 . Após a calibração, o porta-amostra foi posicionado sob as mesmas condições para que a potência incidente na amostra estivesse de acordo com a realizada na calibração.

Nas medidas de transientes elétricos, ao invés da utilização do simulador solar como fonte de iluminação foi utilizado um LED de luz branca acoplado a uma fonte Thorlabs DC 4100. O LED foi utilizado no intuito de evitar o superaquecimento da amostra devido à emissão no infravermelho do simulador solar. Para a calibração, primeiramente foi realizada a medida I-V do dispositivo utilizando o simulador solar devidamente calibrado em 1 sol (100 mW/cm^2), e com a corrente de curto-circuito obtida foi realizado o ajuste da intensidade de iluminação do LED de forma a obter a mesma corrente de curto-circuito medida utilizando o simulador solar. Para as medidas com diferentes intensidades de iluminação foram utilizados filtros ópticos de densidade neutra posicionados entre a fonte de iluminação, LED ou simulados solar, e o porta-amostra.

3.4.4 Transiente de Fotovoltagem (TPV) e Transiente de Fotocorrente (TPC)

A caracterização de dispositivos fotovoltaicos por meio de medidas de transientes elétricos é bastante útil na obtenção de informações importantes, tais como, o tempo de vida de portadores de carga e tempo de extração. Uma vantagem na aplicação de medidas transientes é que estas permitem a sua realização em condições experimentais bem próximas às condições reais de operação do dispositivo, e em pontos específicos do quarto quadrante da curva J-V, como na condição de curto-circuito (TPC) e na condição de circuito aberto (TPV).^{93,94}

A técnica de transiente de fotovoltagem (TPV) foi desenvolvida por Shuttle et al.³⁰ e aplicada pela primeira vez no estudo de células fotovoltaicas orgânicas em 2008. A técnica tem como objetivo a determinação do tempo de vida de portadores de carga. Para isso, o dispositivo é mantido sob iluminação constante e conectado a um osciloscópio com alta resistência de carga ($R_L=1 \text{ M}\Omega$) mantendo, assim, o dispositivo em condição de circuito aberto. Após o estabelecimento do potencial de circuito aberto (V_{oc}) (Figura 3.7a) devido à iluminação constante, uma pequena perturbação gerada pela incidência de um pulso de laser produz uma variação no potencial (ΔV). Como o dispositivo está mantido em condição de circuito aberto, o excesso de cargas (Δn) gerado pelo pulso de laser é forçado a recombinar e depois de certo tempo o potencial retorna ao valor inicial de V_{oc} (Figura 3.7b). Em um regime de pequena perturbação podemos assumir que a variação na densidade de portadores fotogerados é

proporcional à variação do potencial $\Delta n \sim \Delta V$. Esta condição deve ser satisfeita para garantir uma forma monoexponencial para a voltagem dada por:

$$\Delta V = V_{oc} + \Delta V \exp(-t/\tau) \quad (3.1)$$

onde V_{oc} é tensão de circuito aberto, ΔV é a variação do potencial e τ é o tempo de vida do portador de carga.

O comprimento de onda do pulso de laser deve ser próximo ao pico de absorção do material doador de forma a obter uma geração uniforme de portadores de carga ao longo da camada ativa, no entanto, utilizando-se um comprimento de onda exatamente na região de máxima absorção do polímero resultaria em um perfil não homogêneo de cargas, interferindo no resultado já que a análise parte do pressuposto que a densidade de elétrons e buracos é igual ($n = p$). A intensidade também deve ser ajustada de modo que a amplitude $\Delta V \ll V_{oc}$, esta condição deve ser satisfeita para que o decaimento obtido seja monoexponencial e satisfaça a condição de análise ($\Delta n \sim \Delta V$).⁹⁵ Logo, tanto o comprimento de onda como a intensidade do pulso de laser devem ser escolhidos de forma adequada para a obtenção correta do sinal.

Figura 3.7 – Ilustração do mecanismo de geração do potencial elétrico na técnica de transiente de fotovoltagem. a) potencial constante (V_{oc}) devido à iluminação permanente com o LED. b) geração do transiente de fotovoltagem (ΔV) devido ao pulso de laser.

Fonte: Elaborada pela autora.

No transiente de fotocorrente (TPC) o dispositivo é mantido em condição de curto-circuito (Figura 2.8). A configuração de medida é semelhante à do TPV, diferindo apenas pela resistência de carga que, neste caso, é baixa permitindo a passagem de corrente elétrica. O pulso de laser gera uma pequena perturbação na corrente do dispositivo que pode ser medida no osciloscópio pela queda de tensão sobre o resistor e através da Lei de Ohm convertida em corrente elétrica. A carga gerada (ΔQ) pela incidência do pulso de laser pode ser calculada através da integral da corrente elétrica ao longo do tempo. Os decaimentos no TPC devem ser mais rápidos que no TPV, o que implica que a extração é um processo mais rápido que a recombinação. A técnica de TPC baseia-se na consideração de que em condição de curto-circuito a recombinação bimolecular pode ser desprezada.

Figura 3.8 – Ilustração do mecanismo de geração de corrente elétrica na técnica de transiente de fotocorrente. a) corrente elétrica constante (J_{sc}) devido à iluminação permanente com o LED. b) geração do transiente de fotocorrente com carga ΔQ devido ao pulso de laser.

Fonte: Elaborada pela autora.

Sob condição de alto campo elétrico interno, onde a recombinação de carga pode ser desprezada, e geração uniforme de cargas pelo pulso de laser, o tempo de extração é dado por:

$$\tau_{ext} = \frac{L^2}{2\bar{\mu}V_{bi}} \quad (3.2)$$

onde L é a espessura da camada, $\bar{\mu}$ é a mobilidade efetiva e V_{bi} é o potencial *built-in*.

3.4.5 Transientes elétricos com resistências variáveis

As técnicas de transiente de fotocorrente (TPC) e transiente de fotovoltagem (TPV) descritas nas seções anteriores são bastante úteis para o estudo da dinâmica de extração-recombinação de carga, pois através dessas técnicas é possível obter informação sobre o tempo de extração e tempo de vida de portadores de carga. Na condição de curto-circuito (TPC), o decaimento da variação de potencial gerada pela incidência do pulso de laser é registrado em um osciloscópio com baixa resistência de carga ($R_L = 50 \, \Omega$), o que permite o fluxo de corrente elétrica e obtenção do tempo de extração. Já para a condição de circuito-aberto, o osciloscópio é mantido com uma alta resistência de carga ($R_L = 1 \, M\Omega$), impedindo assim o fluxo de corrente elétrica e, portanto, todas as cargas fotogeradas pela incidência do pulso de laser são forçadas a recombinar. Nesta condição é possível obter o tempo de vida dos portadores de carga. Através dessas duas técnicas é possível avaliar os tempos característicos de pontos extremos do quarto quadrante da curva de corrente-tensão de uma célula solar. No intuito de extrair informações sobre a competição entre extração e recombinação de portadores de carga ao longo da curva I-V foram realizadas medidas transientes com diferentes resistências de carga partindo da condição de curto-circuito ($R_L = 50 \, \Omega$) até a condição de circuito aberto ($R_L = 1 \, M\Omega$).

A Figura 3.9 apresenta a ilustração do arranjo experimental utilizado nas medidas transientes com resistências variáveis. A amostra foi conectada a um osciloscópio *Tektronix MDO 3022* (200 MHz, 2.5 GS/s) com impedância de entrada de $1 \, M\Omega$. Em paralelo ao osciloscópio foi acoplado um potenciômetro permitindo a variação da resistência de $50 \, \Omega$ a $470 \, k\Omega$. A iluminação constante foi realizada através do uso de um LED devidamente calibrado para a intensidade de iluminação constante desejada. A pequena perturbação para a geração do excesso de carga foi obtida através da utilização de um laser de corante MNL 100-LTB Berlim com comprimento de onda de 581 nm. Foi utilizado um pulso de laser com duração de 3,3 ns e taxa de repetição de 5 Hz modulado por um gerador de ondas Agilent 33522A. A intensidade do pulso de laser foi calibrada de maneira que em condição de circuito aberto a variação do potencial (ΔV) produzido satisfizesse a condição $\Delta V \ll V_{oc}$. No osciloscópio foi utilizado o acoplamento DC, assim através do potencial constante (V_L) dividido pela resistência de carga (R_L) foi obtida a corrente elétrica em estado estacionário ($I = V_L/R_L$), o que possibilitou a reconstrução da curva de corrente-tensão do dispositivo.

Figura 3.9 – a) Ilustração do arranjo experimental utilizado na realização das medidas transientes com resistências variáveis. b) Representação da fonte de iluminação permanente (LED), pulso de laser e sinal transiente composto por um patamar estacionário (V_L) devido à iluminação permanente e a variação (ΔV_L) gerada a partir do pulso de laser.

Fonte: Elaborada pela autora.

4 OTIMIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FOTOVOLTAICA

Conforme mencionado nas seções anteriores, em uma célula solar do tipo BHJ a camada ativa é constituída de uma mistura bifásica, onde um dos materiais atua como absorvedor de luz e doador de elétrons, e o outro como aceitador. Para obter dispositivos com melhores performances é importante a escolha adequada dos materiais que compõem a arquitetura dos dispositivos, bem como o conhecimento dos parâmetros relacionados ao processo de fabricação. Tais parâmetros são concentração, espessura, tratamento térmico, utilização de solvente aditivo, dentre outros. Sendo assim, serão apresentados neste capítulo os resultados das caracterizações a partir da curva de densidade de corrente – tensão (J-V) no escuro e sob iluminação de 1 sol (100 mW/cm^2 AM 1.5G) de dispositivos fabricados com as seguintes composições de materiais doador/aceitador na camada ativa: P3HT:PC₆₁BM, PCDTBT:PC₇₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM. De acordo com os procedimentos descritos na seção experimental, a otimização e fabricação dos dispositivos baseou-se em trabalhos desenvolvidos anteriormente no Grupo de Polímeros Bernhard Gross e em resultados reportados na literatura. Vale ressaltar que o controle dos parâmetros de fabricação é importante para obtenção de dispositivos com alta reprodutibilidade.

4.1 Resultados e Discussão

4.1.1 P3HT:PC₆₁BM

A Figura 4.1a apresenta a caracterização J-V do dispositivo com estrutura ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Ca/Al realizada em temperatura ambiente e atmosfera inerte de nitrogênio. A medida do dispositivo no escuro (Figura 4.1a) foi realizada em um intervalo de tensão de -2 V a 2 V e apresentada em escala semilogarítmica. Conforme observado no gráfico, o dispositivo apresenta uma curva característica de diodo Schottky com fator de retificação de aproximadamente 10^5 no intervalo de medida. O fator de retificação é razão entre a corrente elétrica no modo direto pela corrente elétrica no modo reverso e fornece informação sobre a qualidade do diodo em relação as suas propriedades de retificação e transporte de carga. Em polarização reversa, observa-se um baixo valor de corrente, enquanto em polarização direta há um aumento exponencial da corrente elétrica no intervalo de tensão de 0,4 V a 1 V, e para valores acima dessa tensão o transporte torna-se limitado por carga espacial.

Figura 4.1 – Curva J-V do dispositivo baseado em P3HT:PC₆₁BM. a) no escuro e b) sob iluminação de 1 sol.

Fonte: Elaborada pela autora.

A partir da curva do dispositivo sob iluminação de 1 sol apresentada na Figura 4.1b foi possível obter os parâmetros fotovoltaicos J_{sc} , V_{oc} , FF e PCE. A média e desvio dos parâmetros foram calculados a partir dos resultados obtidos para seis dispositivos. A densidade de corrente de curto-circuito obtida foi de $7,1 \pm 0,1$ mA/cm², enquanto a tensão de circuito aberto foi de $0,62 \pm 0,01$ V, fator de preenchimento de $54,3 \pm 0,9\%$ e eficiência de conversão de $2,4 \pm 0,1\%$. Dispositivos baseados P3HT:PC₆₁BM são considerados pioneiros nos OPVs e têm sido estudados em nosso Grupo de pesquisa há mais de uma década. Neste trabalho mostrou-se útil para que pudéssemos adquirir a experiência em relação à metodologia adotada em cada etapa do processo de fabricação e na caracterização dos dispositivos. Este conhecimento será aplicado na fabricação de dispositivos constituídos de outras moléculas doadoras e aceitadoras, conforme descritas a seguir.

4.1.2 PCDTBT:PC₇₁BM

A Figura 4.2 apresenta a caracterização J-V dos dispositivos com estrutura ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC₇₁BM/Ca/Al sob diferentes condições de preparação da camada ativa: 0% de DIO, 3% de DIO e 3% de DIO mais o tratamento com metanol. Figura 4.2a são apresentadas as medidas dos dispositivos no escuro em um intervalo de tensão de -2 V a 2 V. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente e atmosfera inerte de nitrogênio. O dispositivo com 0% de DIO na camada ativa apresentou um fator de retificação na ordem de 10^2 , enquanto os dispositivos com 3% de DIO e 3% de DIO mais tratamento com metanol apresentaram fator de retificação de aproximadamente 10^4 .

As curvas J-V dos dispositivos sob iluminação de 100 mW/cm^2 realizadas em temperatura ambiente e atmosfera inerte de nitrogênio são apresentadas na Figura 4.2b. Os parâmetros fotovoltaicos extraídos a partir das curvas dos dispositivos sob iluminação são apresentados na Figura 4.2c. A média e desvio foram calculados considerando os resultados dos parâmetros obtidos para seis dispositivos. Observa-se que a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) aumentou de $7,3 \pm 0,2 \text{ mA/cm}^2$ para $7,5 \pm 0,3 \text{ mA/cm}^2$ considerando os dispositivos com 0% de DIO e 3% de DIO respectivamente, enquanto os dispositivos com 3% de DIO mais tratamento com metanol apresentaram J_{sc} de $7,9 \pm 0,2 \text{ mA/cm}^2$. Em relação à tensão de circuito aberto (V_{oc}), os dispositivos apresentaram um aumento de $0,83 \pm 0,01 \text{ V}$ (sem DIO) para $0,90 \pm 0,01 \text{ V}$, enquanto o FF aumentou de $56 \pm 1 \%$ para $63 \pm 1 \%$ ao adicionar o DIO e tratá-los com metanol. Com isso, a eficiência de conversão aumentou de $3,4 \pm 0,3 \%$ (sem DIO) para $4,5 \pm 0,1 \%$.

A Figura 4.2d apresenta os valores obtidos para a resistência em série e resistência em paralelo dos dispositivos sob iluminação. Os valores foram obtidos a partir do ajuste das curvas utilizando a equação da corrente resultante do modelo de circuito equivalente mostrada na subseção 2.3.1. No gráfico são mostradas as barras de erro obtidas a partir do ajuste. Observa-se que a resistência em série diminui com o acréscimo do solvente aditivo na camada e tratamento com metanol, enquanto a resistência em paralelo aumenta. Isso ocorre muito provavelmente pela melhora na morfologia da camada com a adição do solvente aditivo.

Figura 4.2 – Caracterização dos dispositivos com camada ativa baseada em PCDTBT:PC₇₁BM preparada sob diferentes condições (0% de DIO, 3% de DIO e 3% de DIO mais tratamento com metanol). a) Curvas J-V dos dispositivos no escuro. b) Curvas J-V dos dispositivos sob iluminação de 100 mW/cm². c) Parâmetros fotovoltaicos (J_{sc} , V_{oc} , FF e PCE) extraídos a partir das curvas dos dispositivos sob iluminação. d) Resistências em série e resistências em paralelo obtidas a partir dos ajustes utilizando o modelo de circuito equivalente das curvas sob iluminação.

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 4.3 apresenta as imagens obtidas por AFM com área de $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ para os filmes de PCDTBT:PC₇₁BM com 0% de DIO, 3% de DIO e 3% de DIO mais tratamento com metanol. Como pode ser observado na Figura 4.3a a morfologia da camada ativa sem o aditivo apresenta uma grande quantidade de aglomerados e rugosidade de 1,77 nm. Com a adição do DIO (Figura 4.3b) observa-se uma maior dispersão dos aglomerados, o que torna a morfologia da camada mais uniforme e com rugosidade de 2,91 nm. O filme tratado com metanol (Figura 4.3c) apresentou uma rugosidade de 2,08 nm. Além disso, na mistura D/A foi utilizada a proporção de 1:4 o que resultou em uma maior quantidade de aglomerados de PC₇₁BM. A modificação da morfologia da camada através da adição do solvente aditivo resultou na modificação das características elétricas dos dispositivos tanto no escuro como sob iluminação como foram observadas nas curvas J-V.

Figura 4.3 – Imagens de AFM nas dimensões $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ da mistura PCDTBT:PC₇₁BM sob diferentes condições de preparação. a) sem DIO. b) com DIO e c) com DIO e tratamento com metanol.

Fonte: Elaborada pela autora.

4.1.3 PTB7-Th:PC₇₁BM

A Figura 4.4 apresenta a caracterização dos dispositivos com estrutura ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al em temperatura ambiente e atmosfera de nitrogênio sob diferentes condições de preparação da camada ativa (0% de DIO, 3% de DIO, 3% de DIO mais tratamento com metanol). As curvas J-V dos dispositivos sob no escuro são apresentadas na Figura 4.4a. Para o dispositivo com 0% de DIO obteve-se um fator de retificação na ordem de 10^4 , enquanto para os dispositivos com 3% de DIO e 3% de DIO mais metanol o fator de retificação foi de aproximadamente 10^5 . A Figura 4.4b mostra as curvas J-V dos dispositivos sob iluminação de 1 sol. Na Figura 4.4c são mostrados os parâmetros fotovoltaicos obtidos a partir das medidas sob iluminação. Observa-se que para os dispositivos sem e com 3% de DIO houve um aumento na densidade de curto-circuito de $11,9 \pm 0,1$ mA/cm² para $13,4 \pm 0,3$ mA/cm², respectivamente. No entanto, o tratamento com metanol não resultou em mudanças significativas neste parâmetro ($J_{sc} = 13,6 \pm 0,2$ mA/cm²). Houve uma pequena diminuição do V_{oc} ao acrescentar o solvente aditivo que passou de $0,82 \pm 0,01$ V (sem DIO) para $0,80 \pm 0,01$ V. O parâmetro mais influenciado pela adição do DIO e tratamento com metanol foi o FF que passou de $54,5 \pm 0,6$ % (sem DIO) para $61,6 \pm 0,8$ % (com DIO), e após o tratamento com metanol para $68,3 \pm 0,5$ %. Consequentemente, obteve-se um aumento do PCE de $5,3 \pm 0,1$ % dos dispositivos sem aditivo para $6,5 \pm 0,2$ % com 3% de DIO e os tratados com metanol apresentaram PCE de $7,4 \pm 0,1$ %. Conforme já conhecido na literatura o solvente aditivo atua na camada ativa promovendo uma melhor dispersão do PCBM, tornando a morfologia mais favorável à dissociação do éxciton e transporte dos portadores de carga, o que fica evidenciado através das medidas realizadas. Vale ressaltar que com a metodologia adotada na fabricação dos dispositivos baseados em PTB7-Th:PC₇₁BM obtivemos resultados de eficiência comparáveis com o que é reportado na literatura para este sistema.^{89,96}

Outro parâmetro analisado a partir das curvas dos dispositivos sob iluminação foi a resistência em série e resistência em paralelo. Com os ajustes utilizando o modelo de circuito equivalente foram extraídos os parâmetros apresentados na Figura 4.4d. Como esperado, a resistência em série diminui com a presença do solvente ativo e tratamento com metanol, enquanto a resistência em paralelo aumenta. O que é coerente com o fato de a morfologia da camada ser alterada com a presença do solvente aditivo resultando em melhores propriedades de transporte de carga na camada.

Figura 4.4 – Caracterização dos dispositivos com camada ativa baseada em PTB7-Th:PC₇₁BM preparadas sob diferentes condições (sem DIO, 3% DIO e 3% DIO e tratamento com metanol). a) Curva J-V dos dispositivos no escuro. b) Curva J-V dos dispositivos sob iluminação de 100 mW/cm². c) Parâmetros fotovoltaicos (J_{sc} , V_{oc} , FF e PCE) extraídos a partir das curvas dos dispositivos sob iluminação. d) Resistências em série e resistências em paralelo obtidos a partir do modelo de circuito equivalente.

Fonte: Elaborada pela autora.

4.2 Conclusão

Neste capítulo apresentamos os resultados da caracterização através de medidas de densidade de corrente-tensão em dispositivos com três diferentes composições de materiais D/A na camada ativa. A partir das curvas J-V obtidas foi possível extrair os parâmetros de caracterização fotovoltaico (J_{sc} , V_{oc} , FF e PCE) e com o ajuste utilizando o modelo de circuito equivalente extraímos os valores das resistências em série e paralelo. Para o dispositivo baseado em P3HT:PC₆₁BM obtivemos uma eficiência de $2,4 \pm 0,1\%$, para os dispositivos de PCDTBT:PC₇₁BM o PCE foi de $4,5 \pm 0,1 \%$ com o sistema otimizado utilizando solvente aditivo e tratamento com metanol. E para os dispositivos baseados em PTB7-Th:PC₇₁BM a eficiência foi de $7,4 \pm 0,1 \%$ para o sistema otimizado. Portanto, podemos concluir que com a metodologia adotada na fabricação dos dispositivos foi possível obter resultados reprodutíveis e com performances comparáveis ao que é reportado na literatura para estes sistemas. A energia de bandgap (E_g) do polímero absorvedor de luz é um dos fatores principais que influenciam a performance do dispositivo. Sendo assim, comparando o PTB7-Th ($E_g \sim 1,6$ eV) com o P3HT ($E_g \sim 2$ eV) este apresenta uma menor E_g , o que promove um melhor aproveitamento da irradiação solar recebida. Isso fica evidenciado, principalmente, pelo aumento na densidade de corrente de curto-circuito e consequentemente na eficiência de conversão do dispositivo. É importante destacar que o domínio na fabricação dos dispositivos é uma etapa importante para as próximas análises que serão apresentadas nos capítulos posteriores.

5 MEDIDAS DE TRANSIENTES ELÉTRICOS

O entendimento dos fenômenos que compõem cada etapa do processo fotovoltaico e de seus fatores limitantes é de fundamental importância para a obtenção de dispositivos com melhores performances. A difusão do éxciton até a interface D/A e a eficiência de dissociação do estado CT determinam a geração de portadores de carga livres. Nas BHJs orgânicas a probabilidade de dissociação do CT é dependente do campo elétrico interno do dispositivo, e essa dependência pode ser mais ou menos intensa de acordo com os materiais que constituem a camada ativa.⁹⁷⁻¹⁰⁰ A morfologia nanoestruturada em sistemas otimizados BHJs favorece a ocorrência desses processos com uma alta eficiência reduzindo assim a recombinação geminada.¹⁰¹ Após a geração dos portadores de carga livres estes podem ser conduzidos sob ação do campo elétrico interno até a interface e serem extraídos, ou aniquilados através do processo de recombinação bimolecular (não-geminada). Portanto, é no transporte e na extração de carga que se encontram os principais mecanismos de perda responsáveis pela limitação da performance fotovoltaica, os quais ocorrem em uma escala temporal de μs a ms .¹⁰² A literatura recente tem estudado os efeitos das recombinações geminadas e não-geminadas na resposta fotovoltaica das BHJs orgânicas, e tem admitido que ambas as recombinações sofrem efeito do campo elétrico interno,¹⁰³ e portanto, a densidade de corrente fotogerada é dada por:

$$J(V) = J_{sat} - J_{GR}(V) - J_{NGR}(V) \quad (5.1)$$

onde J_{sat} é a corrente de saturação, ou seja o máximo valor possível desde que todos os portadores fotogerados sejam extraídos do dispositivo, $J_{GR}(V)$ é a corrente de recombinação geminada, e $J_{NGR}(V)$ é a corrente de recombinação não-geminada. A diferença $J_{sat} - J_{GR}(V)$ corresponde à corrente de geração $J_{GEN}(V)$. Para células de alta eficiência, na qual J_{sc} coincide com J_{sat} , eventuais perdas na J_{sat} são devido à recombinação geminada.

Neste sentido, ao longo dos anos, foram desenvolvidas diversas técnicas baseadas em transientes opto-elétricos que se tornaram aplicáveis na investigação de tempos característicos associados ao transporte e a dinâmica de recombinação em sistemas BHJs. Como exemplo, temos o tempo de voo (TOF),²⁷ extração de corrente pelo aumento linear da tensão (CELIV)²⁸ e a sua variante Foto-CELIV,²⁹ transiente de fotocorrente (TPC), transiente de fotovoltagem (TPV),³⁰ e mais recentemente, tempo de coleção pelo atraso no campo (TDCF)¹⁰⁴ e extração de carga corrigida em circuito aberto (OTRACE).¹⁰⁵ Dentre as técnicas mencionadas, com exceção

do OTRACE, TPV e TPC, todas são baseadas em condições experimentais que diferem da situação real de iluminação de uma célula em operação. No TPC e TPV o dispositivo é mantido sob iluminação constante e submetido a uma pequena perturbação dada pela incidência de um curto pulso de laser. Através do transiente de fotocorrente é possível obter o tempo de extração dos portadores de carga, já que nesta condição o dispositivo é mantido em curto-circuito e a recombinação bimolecular é desprezada. Já o TPV é uma técnica importante para avaliar o tempo de vida dos portadores de carga, uma vez que, sob condição de circuito aberto, os portadores fotogerados são aniquilados por recombinação. Através das duas técnicas é possível avaliar os tempos característicos de pontos extremos do quarto quadrante da curva de corrente-tensão (J-V) de uma célula solar.

Neste capítulo apresentaremos o circuito elétrico desenvolvido neste trabalho de doutoramento, cujo detalhamento experimental foi descrito na seção 3.4.5, baseado nas técnicas de TPC e TPV para a caracterização de dispositivos fotovoltaicos BHJs, produzidos no nosso laboratório. No circuito proposto, ao invés da utilização de uma fonte externa de tensão, tradicionalmente utilizada na caracterização de OPVs, foi utilizado um resistor variável (R_L) para atuar como um divisor de tensão com a resistência série (R_s) do dispositivo fotovoltaico. Com a variação de R_L desde a condição de TPC ($R_L = 50 \, \Omega$) até a condição de TPV ($R_L = 1 \, \text{M}\Omega$) foi possível percorrer todo o quarto quadrante da curva característica J - V . Intrinsecamente, o dispositivo sob iluminação é uma fonte de tensão, dado o potencial interno *built-in*, aqui assumido como o V_{int} . Assim, V_{int} , cujo valor é muito próximo ao experimental V_{oc} , torna-se a única fonte de tensão do circuito, sendo dividido entre R_s e R_L . Portanto, o modelo que será aqui apresentado é exatamente o circuito equivalente tradicional de uma célula solar, modificado pela troca da fonte de tensão por R_L . Os transientes elétricos obtidos com a variação de R_L são compostos por um patamar de tensão estacionária (V_L) devido à iluminação permanente, somada a um acréscimo (ΔV) oriundo da incidência do pulso de laser. Aqui analisaremos os resultados obtidos em um dispositivo com estrutura ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca-Al sob diferentes intensidades de iluminação constante. Através do gráfico do tempo de decaimento em função da resistência de carga (τR_L) foi possível identificar três regiões distintas analisadas levando em consideração a dinâmica de extração e recombinação de carga.

5.1 Medidas de transiente de voltagem

De acordo com o arranjo proposto para realização do experimento, a célula sob iluminação permanente produz uma tensão constante de base V_{oc} , responsável pelo patamar estacionário. A tensão produzida V_{oc} da célula é a experimental da curva J-V sob iluminação, no ponto de corrente nula, e diminui à medida que a intensidade da luz varia (desde a intensidade de 1 sol até no escuro). A pequena perturbação gerada pela incidência do pulso de laser provoca uma variação na amplitude da tensão $\Delta V(t)$, cujo decaimento será analisado nesta seção. As medidas transientes para as diferentes resistências de carga realizadas no dispositivo baseado em PTB7-Th:PC₇₁BM sob iluminação constante de 1 Sol e temperatura ambiente são apresentadas na Figura 5.1a para R_L variando de 50 Ω a 1 k Ω , onde observa-se o aumento do tempo de relaxação (τ) com o aumento de R_L . Na Figura 5.1b observa-se que com o aumento de R_L no intervalo de 1k Ω a 1 M Ω o tempo de relaxação diminui. Como mencionado na seção experimental a calibração da amplitude do sinal transiente foi realizada em $R_L = 1 \text{ M}\Omega$ considerando a condição de $\Delta V \ll V_{oc}$. Também se nota que todos os decaimentos $\Delta V(t)$ exibem um comportamento monoexponencial.

Figura 5.1 – Curvas $\Delta V(t)$ obtidas com um dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca-Al para diferentes valores de resistência de carga e iluminação constante de 1 sol. (a) Medidas realizadas para valores de R_L entre 50 Ω e 1 k Ω ; e (b) para R_L entre 1k Ω e 1 M Ω . As figuras inseridas mostram os mesmos resultados em escala monolog.

Fonte: Elaborada pela autora.

Famílias de curvas semelhantes às mostradas na Figura 5.1 foram obtidas com o mesmo dispositivo sob diferentes intensidades de luz solar incidente, desde 1 sol até o escuro. Os resultados foram então agrupados num mesmo gráfico que expõe o tempo de decaimento (τ) em função da resistência variável R_L . Essas curvas τ - R_L são exibidas na Figura 5.2, as quais podem ser divididas em três regiões, como mostrado na inserção para a intensidade de 1 sol. Na região I, que começa em valores muito baixos de R_L e termina no ponto $\tau_m (R_{L_m})$, a curva exibe um comportamento quase linear, porém à medida que $R_L \rightarrow 0$, observa-se uma dispersão incoerente devido, muito provavelmente, ao fato de que para R_L abaixo de 50Ω os sinais de $\Delta V(t)$ são prejudicados pelo elevado ruído nas medidas. Na região III, o tempo de relaxação mantém-se invariável, isto é, torna-se independente de R_L , atingindo o valor τ_∞ . A região II é a intermediária entre as I e III, iniciando-se no pico máximo em τ_m e decai assintoticamente até τ_∞ . À medida que a intensidade de luz diminui, as regiões II e III encolhem, e a região I acaba por tomar todo o intervalo de medida, de R_L de 50Ω a $1 \text{ M}\Omega$, na medida realizada no escuro. Em outras palavras, τ_m cresce e desloca-se para valores mais altos de R_L à medida que a intensidade de luz diminui. Outra observação interessante está no aumento do valor de τ_∞ à medida que a intensidade de luz diminui.

Figura 5.2 – Curvas τ - R_L obtidas a partir das medidas transientes $\Delta V(t)$ realizadas para diferentes intensidades de luz de fundo. A inserção mostra três regiões distintas: região I, onde τ - R_L é aproximadamente linear, região II, onde τ decai com R_L e região III na qual τ não varia com R_L .

Fonte: Elaborada pela autora.

5.2 Análise conceitual das curvas τ - R_L

No regime de pequena perturbação, isto é $\Delta V_o \ll V_{oc}$, o decaimento $\Delta V(t)$ em condição de circuito aberto (TPV) pode ser descrito como um decaimento monoexponencial, conforme demonstrado na literatura³⁰, e obedece a expressão abaixo:

$$\Delta V(t) = \Delta V_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5.2)$$

Por outro lado, para a curva $\Delta V(t)$ na condição de extração total dos portadores, ou seja, em medidas de TPC, que ocorre quando $R_L \rightarrow 0$, o decaimento obedece preferencialmente uma função linear,^{30,106} a qual pode ser considerada uma aproximação exponencial quando $t \ll \tau$. Na região I, a extração de portadores é o processo que prevalece, e quanto menor for R_L , maior será o campo interno do dispositivo; e desse modo, para $R_L \rightarrow 0$, o tempo de relaxação extrapolado τ_0 deverá proporcionar o cálculo da mobilidade efetiva dos portadores através da

equação $\bar{\mu} = L^2/2\tau_0 V_{int}$. No entanto, esse cálculo é prejudicado pela dificuldade de se obter precisão nas medidas devido ao alto ruído, já que sob diferentes intensidades de iluminação permanente, como mostrado na literatura a mobilidade não deve apresentar dependência com a intensidade de iluminação. No entanto, utilizando o valor de $\bar{\mu} \approx 4.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$, obtido a partir de uma análise da equação de Mott-Gurney (SCLC) para medidas J - V no escuro, com o mesmo tipo de dispositivo aqui usado,⁸⁹ calculamos $\tau_0 \approx 0,15 \text{ } \mu\text{s}$ para extrapolação de $R_L \rightarrow 0$, o que é um valor plausível quando comparado com os resultados apresentados na Figura 5.2. Na região I, devido à alta extração, a recombinação não-geminada não deve prevalecer nas medidas de $\Delta V(t)$, mas a recombinação geminada pode ter alguma influência sobre τ , já que em campos elétricos elevados a probabilidade de dissociação dos estados de transferência de carga (estados CTs) pode ser alterada. Na região II, devido ao enfraquecimento do campo elétrico, o número de portadores extraídos do dispositivo diminui à medida que R_L aumenta, além disso, com a diminuição do campo elétrico também temos o aumento na contribuição da recombinação não-geminada. Esta região é identificada como a de competição entre a extração e a recombinação não-geminada, sendo que a primeira é dominante na fronteira I-II, e a segunda na fronteira II-III.

Uma primeira análise da resposta transiente $\Delta V(t)$, mostrada na Figura 5.1, pode ser feita considerando-se a dinâmica de geração, recombinação e extração de carga na camada ativa do dispositivo. Considerando que a fotogeração dos portadores de carga ocorre de maneira uniforme ao longo da camada ativa, e que as mobilidades elétricas para elétrons e buracos são iguais, e desprezando-se quaisquer efeitos de carga espacial, a cinética dos portadores fotogerados na condição experimental em que se obtém as curvas $\Delta V(t)$ pode ser dada pela equação da continuidade:

$$\frac{d(n + \Delta n)}{dt} \approx G - k_{ext}n - \gamma n(p + \Delta p) - k_{ext}\Delta n - \frac{\Delta n}{\tau_{rec}} \quad (5.3)$$

onde G é a taxa de geração do estado CT, n e p são as densidades dos portadores gerados pela luz permanente de fundo, Δn e Δp são os excessos de carga gerados pela incidência do pulso de laser, k_{ext} é o taxa de extração dos portadores fotogerados, aqui assumido como sendo o inverso do tempo de extração (τ_{ext}), e γ é o coeficiente de recombinação para cinética de segunda ordem. Assumindo ainda que n (p) é muito maior que Δn (Δp), condição experimental imposta inicialmente, $\tau_{rec} \approx (1/\gamma p)$ torna-se o tempo de vida dos portadores. Sendo assim, no estado

estacionário, a equação (5.3) obedece a condição de balanço entre geração, extração e recombinação ($G = k_{ext}n - \gamma np$) e pode ser escrita na forma simplificada como:

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -\frac{\Delta n}{\tau_{ext}} - \frac{\Delta n}{\tau_{rec}} \quad (5.4)$$

cuja solução é:

$$\Delta n = \Delta n_0 \exp(-t/\tau) \quad (5.5)$$

Como a dinâmica é determinada ocorrência simultânea da extração e recombinação de carga, o tempo de decaimento (τ) pode ser escrito como:

$$\tau = \frac{\tau_{ext}\tau_{rec}}{\tau_{ext} + \tau_{rec}}. \quad (5.6)$$

onde τ_{rec} é o tempo de recombinação ou tempo de vida definido como a duração a partir da geração do portador de carga até a sua aniquilação por recombinação e τ_{ext} é o tempo de trânsito.

Na região I, $\tau_{ext} \ll \tau_{rec}$, portanto, $\tau \approx \tau_{ext}$, região de alto campo elétrico interno. Por outro lado, na região III, $\tau_{ext} \gg \tau_{rec}$, sendo assim, $\tau \approx \tau_{rec}$. Nesta região devido ao baixo campo elétrico interno na camada ativa a extração de carga é quase inexistente. Com isso, podemos definir o comprimento da trajetória L_n como sendo a distância projetada ao longo da direção do campo elétrico entre o ponto onde o portador é criado até o ponto onde ele é aniquilado por recombinação. O comprimento L_n é, então, induzido concomitantemente por dois efeitos: um devido à componente de arraste pelo campo elétrico, e outro devido à componente de difusão. Sendo assim, $\tau (\equiv \tau_{rec})$ pode ser escrito como:

$$\tau = \frac{\tau_{dr}\tau_{diff}}{\tau_{dr} + \tau_{diff}}, \quad (5.7)$$

onde $\tau_{dr} = L_n / \bar{\mu}E$ é o tempo de arraste, $\tau_{diff} = L_n^2/D$ é o tempo de difusão, e D o coeficiente de difusão dos portadores. Substituindo as expressões de τ_{dr} e τ_{diff} na equação (5.7) obtém-se:

$$L_n^2 - \bar{\mu}E\tau L_n - D\tau = 0, \quad (5.8)$$

cuja solução é,

$$L_n = \frac{\mu E \tau \pm \sqrt{(\mu E \tau)^2 + 4D\tau}}{2}, \quad (5.9)$$

Portanto, para valores de campo elétrico extremamente baixos (R_L muito elevado), $\tau_{dr} \rightarrow \infty$, e $L_n \approx L_{diff} = \sqrt{D\tau}$. Fazendo uso da relação de Einstein ($D = \bar{\mu}k_B T/q$) e do valor $\bar{\mu} \approx 4.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ para a mobilidade efetiva à temperatura ambiente, o valor calculado para D é de aproximadamente $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, que está em concordância com valores obtidos na literatura.¹⁰⁷ Para a intensidade de 1 Sol, obtivemos $L_n \approx 23 \text{ nm}$, que é cerca de 23% da espessura da camada ativa. Sendo assim, podemos inferir que a recombinação não-geminada se dá com mais intensidade no volume da camada ativa do que na superfície. No entanto, à medida que a intensidade de luz de fundo diminui, L_n aumenta e vale aproximadamente 110 nm, superior à espessura da camada ativa ($\approx 100 \text{ nm}$), quando sob iluminação de centésimos de 1 Sol, o que nos leva a supor que a recombinação na superfície é o fenômeno predominante. Ao diminuir ainda mais a intensidade de luz, escuro, a corrente elétrica é muito próxima a condição de campo nulo e dominada pela difusão dos portadores. Por outro lado, com o aumento gradual do campo elétrico, pela redução de R_L , o deslocamento médio de arraste L_{dr} supera L_{diff} , e na região II, L_{dr} tende a aumentar até atingir o valor de L , correspondente à espessura da camada ativa na fronteira, entre as regiões II e I.

Ambos τ_{dr} e τ_{diff} variam inversamente com a mobilidade, e como é sabido a mobilidade apresenta dependência com a temperatura. Sendo assim, foram realizadas medidas transientes $\Delta V(t)$ sob iluminação permanente de 1 sol nas temperaturas de 200 K, 250 K e 300K conforme apresentado na Figura 5.3, no intuito de verificar se esta condição era realmente obedecida. Do gráfico extraímos as razões $\tau_m(200)/\tau_m(300) \approx 2,25$ e $\tau_\infty(200)/\tau_\infty(300) \approx 3,3$. Sendo a mobilidade igual a $4,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ e $1,6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ para as temperaturas de 200 K e 300 K, respectivamente obtidas a partir da Ref.⁸⁹ e considerando $\tau_m = L^2/2\bar{\mu}V_{int}$ e $\tau_\infty = L_n^2/\bar{\mu}k_B T$ temos $\tau_m(200)/\tau_m(300) \approx 2,5$ e $\tau_\infty(200)/\tau_\infty(300) \approx 3,7$. Estes resultados estão de acordo com a mudança da mobilidade com a temperatura mostrada na Ref.⁸⁹ e corroboram com a hipótese da equação (5.7). No entanto, apesar da discussão acima contribuir para o entendimento dos processos associados ao transporte e recombinação de carga

em dispositivos fotovoltaicos BHJ não é suficiente para explicar o comportamento por completo das curvas $\tau-R_L$.

Figura 5.3 – Curvas de $\tau-R_L$ obtidas para dispositivo baseado em PTB7-Th: PC₇₁BM sob iluminação permanente de 1 sol para temperaturas de 200 K, 250 K e 300 K.

Fonte: Elaborada pela autora.

5.3 Conclusão

O estudo de parâmetros que determinam a dinâmica de geração, transporte e recombinação de carga são extremamente importantes para a obtenção de dispositivos com melhores performances. Neste sentido, técnicas como TPC e TPV têm sido bastante utilizadas na determinação de tempos importantes como tempo de extração e tempo de vida de portadores de carga. A partir disso, neste capítulo foram apresentadas uma série de experimentos baseados em transientes elétricos compreendendo as condições tradicionais de TPC e TPV e onde através da variação da resistência de carga (R_L), atuando no circuito como um divisor de tensão, foi possível percorrer todo o quarto quadrante da curva característica J-V de dispositivos com estrutura ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca-Al sob diferentes condições de iluminação permanente e temperatura. Os sinais transientes obtidos devido à incidência do pulso de laser exibiram um decaimento monoexponencial, e a partir dos ajustes foi possível obter as curvas de $\tau-R_L$, que foram analisadas sob o ponto de vista da competição entre geração, recombinação

e extração de carga. Três regiões distintas foram observadas nas curvas de $\tau-R_L$, sendo que a região I foi caracterizada pelo domínio da extração de carga, a região II pela competição entre extração e recombinação e a região III exclusivamente pela recombinação não germinada.

Apesar da equação (5.6), que descreve a ocorrência concomitante de processos de extração e recombinação, ter sido muito útil na discussão dos fenômenos que ocorrem ao longo das regiões I, II e III, não é possível reproduzir a curva $\tau-R_L$ a partir dessa equação, nos fornecendo assim uma análise mais fenomenológica a respeito dos processos ao longo da curva. Isso muito provavelmente é devido à sua análise considerar somente os efeitos resultantes da camada ativa do dispositivo, desprezando as características de diodo que é a base do dispositivo fotovoltaico. Sendo assim, no próximo capítulo apresentamos a análise dos transientes elétricos a partir do modelo de circuito equivalente que leva em consideração os elementos de circuito, tais como diodo, resistor e capacitor, e a influência destes na resposta de $\tau-R_L$.

6 TRANSIENTES ELÉTRICOS E RESPOSTA ESTACIONÁRIA J-V – MODELO DE CIRCUITO EQUIVALENTE

No capítulo anterior foi apresentada uma análise conceitual a respeito dos efeitos de extração e recombinação de carga em células solares orgânicas através de medidas transientes elétricos. Com os decaimentos obtidos em função da resistência de carga foi possível obter as curvas de $\tau-R_L$ e a identificação de três regiões distintas que apresentaram dependência com a intensidade de iluminação permanente e temperatura. Uma análise complementar muito importante se encontra na influência do circuito de medida na resposta temporal obtida. Sendo assim, neste capítulo será apresentada a análise das medidas transientes através do modelo de circuito equivalente aqui desenvolvido a partir do tradicional modelo de diodo simples utilizado na caracterização de células solares orgânicas. O intuito desse modelo é obter uma expressão analítica capaz de descrever a curva de $\tau-R_L$ por completo. Além da resposta temporal em função da resistência de carga analisaremos a componente estacionária responsável pela reconstrução do quarto quadrante da curva $J-V$ do dispositivo sob iluminação.

6.1 Desenvolvimento do modelo de circuito equivalente

6.1.1 Componente Estacionária

Uma das análises mais fundamentais na caracterização de um dispositivo fotovoltaico, seja homo ou heterojunção, é a medida de corrente elétrica-tensão ($J-V$). A medida $J-V$ realizada no escuro é nada mais do que a curva característica do diodo, enquanto, a sob iluminação é a superposição desta com a fotocorrente oriunda do efeito fotovoltaico. A partir da curva do dispositivo sob iluminação é possível extrair os parâmetros de caracterização fotovoltaicos J_{sc} , V_{oc} , FF e PCE , R_d (resistência do diodo), R_s (resistência série do dispositivo fotovoltaico), e R_p (resistência em paralelo do dispositivo fotovoltaico). Conforme já mencionado, o sinal obtido a partir dos transientes elétricos sob variação da resistência de carga (R_L) é composto por um uma componente estacionária e outra transiente. Aqui nos concentraremos na discussão da componente estacionária.

Células solares orgânicas BHJs são sistemas de alta complexidade dada a sua morfologia nanoestrutural e as várias interfaces que compõem a sua arquitetura. Assim para entender o comportamento elétrico do dispositivo sob iluminação no estado estacionário,

comumente esta é representada por meio de componentes elétricos, conforme o tradicional circuito equivalente mostrado na Figura 6.1. A célula é então representada por uma fonte que fornece uma corrente elétrica constante I_{ph} em paralelo com um diodo, por uma resistência em série (R_S) e uma resistência em paralelo (R_p). A R_S consiste na resistência do volume da camada ativa, eletrodos e interfaces, enquanto, a R_p é referente às perdas da célula como corrente de fuga.^{63,64} Para que o funcionamento da célula seja mais o próximo da condição ideal a resistência R_S deve ser minimizada e a R_p maximizada. Na caracterização elétrica, no estado estacionário, a corrente elétrica é medida como função da tensão aplicada, conforme o circuito apresentado na seção 2.3.1. No entanto, através do experimento aqui realizado, não há fonte de tensão externa, sendo assim, a célula sob iluminação constante é a única fonte de tensão do circuito.

Figura 6.1 – Circuito equivalente para análise do caso estacionário.

Fonte: Elaborada pela autora.

Assumindo que o diodo é do tipo Schottky e aplicando-se as Leis de Kirchhoff para o circuito temos que a equação da corrente elétrica no estado estacionário I é dada por:

$$I = I_0 \left\{ \exp \left(\frac{q}{nk_B T} I (R_L + R_S) \right) - 1 \right\} + \frac{I R_L + I R_S}{R_p} - I_{ph} \quad (6.1)$$

Onde I_{ph} é a corrente fotogerada pela iluminação constante, I_0 é a corrente de saturação reversa, n é o fator de idealidade, k_B é a constante de Boltzmann, R_L é a resistência de carga, R_S é a resistência em série e R_p é a resistência em paralelo. A equação (6.1) é transcendental, portanto, para a obtenção da sua solução foi utilizado a função W de Lambert através do uso do

software Mathematica. A partir da solução da equação apresentada no Apêndice A foi possível expressar a corrente elétrica I como função de R_L .

A Figura 6.2 apresenta a curva de densidade de corrente-tensão do dispositivo com estrutura ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al sob iluminação de 100 mW/cm² (intensidade equivalente a 1 Sol). A linha cheia (referência) foi obtida a partir da medida com tensão aplicada utilizando como fonte geradora uma *Source Meter Unit* (SMU), enquanto os pontos foram obtidos a partir das medidas com resistências variáveis (R_L), uma vez que para cada valor de R_L , devido ao divisor de tensão acima descrito, resulta em uma tensão aplicada entre os eletrodos do dispositivo. Portanto, para cada valor de R_L foi possível calcular a corrente elétrica aplicando-se a Lei de Ohm. Com isso, foi possível reconstruir a curva J - V do dispositivo. Como pode ser observado, há uma ótima concordância entre os dois métodos utilizados para obtenção da curva característica J - V , comprovando a confiabilidade do arranjo experimental montado para a realização das medidas. A Figura 6.2 também apresenta o ajuste da curva conforme o circuito descrito na seção 2.3.1, onde obteve-se $R_S = 20 \Omega$, $R_P = 10 \text{ k}\Omega$ considerando o fator de idealidade do diodo $n = 2,9$. A curva de densidade de corrente-resistência de carga (J - R_L) é apresentada na Figura 6.2b. A resistência de carga foi variada no intervalo de 50Ω a $1 \text{ M}\Omega$. Podemos observar que uma vantagem das medidas variando R_L em relação à medida com tensão aplicada é que esta fornece uma maior resolução na análise do quarto-quadrante da curva característica do dispositivo sob iluminação, já que neste caso houve uma variação da resistência de carga de cerca de cinco ordens de grandeza, ou seja, estende-se a medida de escala linear a escala logarítmica. Nota-se que para $R_L = 50 \Omega$ a densidade de corrente obtida é próxima à densidade de corrente de curto-circuito, enquanto para valores de R_L acima de $40 \text{ k}\Omega$ é correspondente à condição de circuito aberto. A partir dos valores dos parâmetros R_S e R_P obtidos do ajuste da curva J - V foi realizado o ajuste de J - R_L , o que demonstra a concordância do circuito equivalente proposto com o resultado experimental. A correspondência entre a tensão V_L medida para cada valor de R_L é apresentada na Figura 6.2c.

Figura 6.2 – a) Curva J-V do dispositivo baseado em PTB7-Th:PC₇₁BM sob iluminação de 1 sol onde a linha cheia é a medida obtida pelo eletrômetro, os símbolos foram obtidos a partir das medidas com resistência variáveis e a linha tracejada é o ajuste com o modelo de circuito equivalente. b) Curva de J-R_L. c) Curva V_L-R_L.

Fonte: Elaborada pela autora.

A correlação entre as três regiões identificadas na curva de τ - R_L com a curva J - V estacionária é apresentada na Figura 6.3a. Na região I a corrente elétrica apresenta uma pequena diminuição com a tensão, a extração de carga é o processo dominante, e esta inicia-se em baixos valores de R_L até o ponto τ_m . A região II a corrente diminui drasticamente, a recombinação de carga começa a atuar como fator determinante, e é correspondente à redução de τ com o aumento de R_L . A região III é correspondente à proximidade do ponto de tensão de circuito

aberto, τ tende assintoticamente a um valor constante à medida que R_L aumenta. A transposição da curva $\tau-R_L$ para o correspondente $\tau-V$ é apresentada na Figura 6.3b juntamente com a curva de potência em função da tensão. Observa-se que o pico τ_m ocorre em torno do ponto de máxima potência da célula (FF).

Figura 6.3 – a) Curva J-V a partir das medidas variando R_L com a identificação das três regiões e inserção da curva de $\tau-R_L$ b) Gráfico da potência e tempo de decaimento em função da tensão.

Fonte: Elaborada pela autora.

6.1.2 Componente transiente

No intuito de explicar as curvas de transiente $\Delta V(t)$ e as curvas de $\tau-R_L$, propomos o circuito equivalente apresentado na Figura 6.4a. Este difere ligeiramente do circuito equivalente utilizado para explicar o caso estacionário, medidas $J-V$, apenas pela inclusão da resistência do diodo R_d , em paralelo com a resistência R_p da célula solar e com do capacitor C que acumula a carga proveniente da diferença de potencial entre os eletrodos do dispositivo.

Figura 6.4 – a) Circuito equivalente para análise das medidas transientes com resistências variáveis. b) Esboço do decaimento de tensão $\Delta V_d(t)$

Fonte: Elaborada pela autora.

Sob a incidência da iluminação permanente, uma quantidade de carga Q_o é acumulada nas placas do capacitor C e é responsável pela tensão DC (V_d) entre os pontos A e B. No entanto, após a incidência do pulso de laser, uma quantidade de carga adicional ΔQ_o é também adicionada ao capacitor, que rapidamente descarrega através do circuito resistivo. Como consequência desse efeito é o decaimento de $\Delta V_d(t)$ (Figura 6.4b) superposto à tensão V_d , que obedece a condição $\Delta V_d \ll V_d$, sendo assim, a mudança de tensão entre os pontos A e B negligenciada. A partir do circuito da Figura 6.4 a corrente elétrica I_{ph} gerada pela iluminação permanente e pelo pulso de laser pode ser escrita como,

$$I_{ph} = I_C + I_d + I_p + I_L \quad (6.2)$$

onde,

$$I_c = C \frac{dV_d}{dt} \quad I_L = \frac{V_d}{R_s + R_L} \quad I_d = \frac{V_d}{R_d} \quad I_p = \frac{V_d}{R_p} \quad (6.3)$$

Substituindo (6.3) em (6.2) em teremos,

$$C \frac{dV_d}{dt} + \frac{V_d}{R_{eq}} - I_{ph} = 0 \quad (6.4)$$

onde,

$$R_{eq} = \left(\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_p} + \frac{1}{R_s + R_L} \right)^{-1} \quad (6.5)$$

Como solução da equação acima temos,

$$V_d(t) = I_{ph} R_{eq} + C_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (6.6)$$

Onde, o tempo de relaxação (τ) é dado por,

$$\tau = R_{eq} C = \frac{1}{\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_p} + \frac{1}{R_s + R_L}} C \quad (6.7)$$

A partir das condições de contorno para o problema (Figura 6.4b) temos que a tensão $V_d(t)$ pode ser escrita como,

$$V_d(t) = V_d + \Delta V_d \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (6.8)$$

No osciloscópio é medido a queda de tensão V_L na resistência de carga R_L . Assim temos,

$$V_d = (R_s + R_L) I_L \quad (6.9)$$

$$I_L = \frac{V_L}{R_L} \quad (6.10)$$

Portanto, a tensão $V_L(t)$ é dada por,

$$V_L(t) = V_L + \Delta V_L \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (6.11)$$

O tempo de relaxação e a resistência do diodo apresentam dependência com a resistência de carga (R_L). A partir da expressão de Shockley para a corrente elétrica podemos obter a resistência do diodo (R_d) dada por:

$$R_d^{-1} = \frac{dI_d}{dV} \quad (6.12)$$

onde,

$$I_d = I_0(e^{\frac{qV_d}{nkT}} - 1) \quad (6.13)$$

Assim, temos que a resistência R_d é dada por

$$R_d(R_L) = \frac{1}{\frac{I_0 q}{nkT} e^{\frac{qV_d}{nkT}}}. \quad (6.14)$$

A tensão V_d no diodo é dada pela seguinte equação transcendental,

$$V_d(R_L) = (R_L + R_s)I_{ph} - (R_L + R_s)I_0(e^{\frac{qV_d}{nkT}} - 1) - \frac{V_d(R_L + R_s)}{R_p} \quad (6.15)$$

cuja solução foi obtida utilizando a função W de Lambert através do software *Mathematica*.

$$V_d = (I_0 + I_{ph})R_q - V_t \text{LambertW}\left(\frac{I_0 R_{eq}}{V_t} e^{\frac{(I_0 + I_{ph})R_q}{V_t}}\right) \quad (6.16)$$

onde,

$$R_q = \frac{(R_L + R_s)R_p}{R_L + R_s + R_p} \quad e \quad V_t = \frac{nk_B T}{q} \quad (6.17)$$

Portanto, a partir da tensão V_d obtida na equação (6.16) podemos obter a relação $R_d(R_L)$ utilizando a equação (6.14) e consequentemente o tempo de relaxação dado pela equação (6.7) dependente dos parâmetros n , R_s , R_p , C , I_0 e I_{ph} . A Figura 6.5 apresenta algumas simulações do tempo de decaimento em função de R_L utilizando a equação (6.7). A Figura 6.5a apresenta a simulação de τ - R_L variando a resistência em série, onde foram mantidos fixos os parâmetros $R_p = 10 \text{ k}\Omega$; $n = 3$; $J_{ph} = 10 \text{ mA/cm}^2$; $J_0 = 3 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ e $C = 2 \text{ nF}$. Como pode ser observado o aumento da resistência em série exerce influência majoritariamente na região I, que se inicia em baixos valores de R_L até o ponto de $\tau(R_{Lm})$ máximo. Satisfazendo a condição $(R_L + R_s) \ll R_p$, o tempo de decaimento nesta região pode ser aproximado por $\tau \approx (R_L + R_s)C$. Na Figura 6.5b a resistência em paralelo R_p foi variada e mantidos fixos $R_s = 50 \text{ }\Omega$; $n = 3$; $J_{ph} = 10 \text{ mA/cm}^2$; $J_0 = 3 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ e $C = 2 \text{ nF}$. Nota-se que a variação na resistência em paralelo exerce maior influência na região II, onde o τ decai com o aumento de R_L e na região III, onde τ mantém-se constante com o aumento de R_L . Na região III é válida a aproximação $\tau \approx R_d C$ desde que $R_L \gg R_p, R_s, R_d$. Na Figura 6.5c variamos o fator de idealidade do diodo (n) e foram mantidos fixos $R_s = 50 \text{ }\Omega$; $R_p = 10 \text{ k}\Omega$; $n = 3$; $J_{ph} = 10 \text{ mA/cm}^2$; $J_0 = 3 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ e $C = 2 \text{ nF}$. O efeito da variação da densidade de corrente fotogerada é apresentada na Figura 6.5d, onde manteve-se fixos $R_s = 50 \text{ }\Omega$; $R_p = 10 \text{ k}\Omega$; $n = 3$; $J_{ph} = 10 \text{ mA/cm}^2$; $J_0 = 3 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ e $C = 2 \text{ nF}$. A diminuição da densidade de corrente pode ser obtida experimentalmente através da variação da intensidade de iluminação constante. Sendo assim, observa-se que ao diminuir a densidade de corrente fotogerada a primeira região tende a se estender para valores mais altos e consequentemente o R_L para o ponto máximo aumenta. Além disso, nota-se que o τ da terceira região aumenta e tende a uma reta quando J_{ph} é igual a zero, isto é, quando não há iluminação constante.

Figura 6.5 – Simulações utilizando a equação (6.7) com a variação dos parâmetros: a) resistência em série (R_s), b) Resistência em paralelo (R_p), c) Fator de idealidade (n) e d) densidade de fotocorrente (J_{ph}).

Fonte: Elaborada pela autora.

Com a equação (6.14) simulamos como a resistência do diodo varia com a variação de R_L . Na Figura 6.6 é apresentada a simulação de $R_d - R_L$ considerando os parâmetros $R_s = 40 \Omega$; $R_p = 15 k\Omega$; $n = 3$; $J_{ph} = 10 \text{ mA/cm}^2$; $J_0 = 3 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$. Nota-se que para baixo valor de R_L a corrente fotogerada circula majoritariamente no circuito externo passando por R_L e o diodo opera em um regime com alta resistência. À medida que R_L aumenta a corrente passa a circular por R_d e R_p até que para altos valores de R_L (acima de $10^4 \Omega$) e considerando que em um dispositivo real $R_p > R_d$ a corrente fotogerada passa majoritariamente pelo diodo que neste regime apresenta uma baixa resistência e tensão $V_d = V_L = V_{OC}$.

Figura 6.6 – Simulação de R_d - R_L a partir da equação de Shockley para a corrente elétrica do diodo (equação (6.14))

Fonte: Elaborada pela autora.

A família de curvas obtidas experimentalmente (τ - R_L) são mostradas na Figura 6.7 (pontos) para o dispositivo de PTB7-Th:PC₇₁BM sob diferentes intensidades de iluminação permanente, a partir do escuro até 1 sol e simulações (linhas vermelhas), utilizando os parâmetros obtidos experimentalmente para J_{ph} , R_s , R_p , n a partir das curvas J - V sob iluminação. A capacitância foi obtida a partir da medida C - V do dispositivo com $V_{AC} = 100$ mV e frequência de 1 kHz, onde para $V = 0$ V, $C \approx 1.9$ nF, e para $V = 0.8$ V, $C \approx 3.2$ nF. Observa-se uma ótima concordância entre os resultados experimentais e as simulações, onde todos os parâmetros utilizados são apresentados na tabela 6.1. As mesmas curvas experimentais também foram apresentadas no capítulo anterior e serão aqui analisadas sob o ponto de vista do modelo de circuito equivalente. Na região I, $\tau = R_{eq}C$ torna-se $\tau \approx (R_L + R_s)C$ para $(R_L + R_s) \ll R_d, R_p$. Na região II, é válido $\tau = R_{eq}C$ e na região III, onde $R_L \gg R_d, R_s$, $\tau = R_dC$. No escuro, R_p e R_d têm valores próximos e na ordem de $10^5 \Omega$, portanto o tempo de decaimento aproxima-se para $\tau = (R_s + R_L)C$ ao longo de todo o intervalo de R_L . A região I aumenta com a diminuição da intensidade de iluminação e torna-se todo o intervalo de R_L no escuro. Também se nota que o ponto τ_m localizado na fronteira entre as regiões I e II, aumenta com diminuição da intensidade de iluminação permanente assim como o correspondente R_{Lm} .

Figura 6.7 – Tempo de decaimento em função da resistência de carga para diferentes intensidades de iluminação permanente desde (100% sol a escuro). Os pontos representam os dados obtidos experimentalmente, enquanto as linhas vermelhas são simulações utilizando a equação (6.7) e os dados da tabela 6.1

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 6.1 – Parâmetros utilizados nas simulações das curvas de tempo de decaimento em função da resistência de carga para diferentes intensidades de iluminação permanente apresentadas na Figura 6.7 (linhas vermelhas).

I	J ₀	J _{ph}	R _p	R _s	n	C
(%)	(mA/cm ²)	(mA/cm ²)	(Ω)	(Ω)		(nF)
100	1,3 × 10 ⁻⁴	14,20	10000	20	2,9	3,34
73	8,0 × 10 ⁻⁵	10,45	13000	25	2,9	2,90
55	6,0 × 10 ⁻⁵	7,70	90000	30	2,9	2,50
30	5,0 × 10 ⁻⁵	4,09	120000	35	2,9	2,50
11	2,0 × 10 ⁻⁵	1,67	150000	45	2,9	2,10
4,95	1,0 × 10 ⁻⁵	0,74	157000	50	2,9	2,10
3,3	7,0 × 10 ⁻⁶	0,55	346000	55	2,9	2,10
1,43	4,6 × 10 ⁻⁶	0,27	5.27E6	60	2,9	2,00
0	3,0 × 10 ⁻⁶	0	5.7E7	70	2,9	2,00

6.2 Resultados com dispositivos baseados em P3HT:PC₆₁BM e PCDTBT:PC₇₁BM

Conforme apresentado no capítulo e seções anteriores a aplicação de medidas transientes no estudo da dinâmica de extração e recombinação de carga e desenvolvimento do modelo de circuito equivalente deu-se, principalmente, através da análise de dispositivos baseados em PTB7-Th:PC₇₁BM, camada ativa do grupo de materiais com baixo *bandgap* de energia (~1.6 eV) resultando em um maior aproveitamento do espectro solar e consequentemente em melhores eficiências. Adicionalmente, foram realizadas medidas transientes em dispositivos com camadas ativas compostas por outros materiais doadores/aceitadores, P3HT:PC₆₁BM e PCDTBT:PC₇₁BM. Na Figura 6.8a apresentamos as curvas J-V para os dispositivos baseados nas três diferentes composições de camada ativa sob iluminação de 1 sol e temperatura ambiente. As linhas cheias representam a tradicional medida com tensão aplicada, enquanto os pontos representam a reconstrução da curva J-V a partir das medidas de $V(t)$ com variação da resistência de carga de 50 a 1 M Ω . Comparando os três dispositivos observamos a diferença na performance fotovoltaica tanto no que diz respeito ao J_{sc} e V_{oc} . A comparação da curva de potência elétrica para os três tipos de dispositivo é apresentada na Figura 6.8b. Destaque para o ponto de tensão máxima em cada tipo de dispositivo.

Figura 6.8 – a) Curvas J-V sob iluminação de 1sol de dispositivos com baseados em P3HT:PC₆₁BM, PCDTBT:PC₇₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM. Linhas cheias representam as medidas com fonte de tensão aplicada enquanto os pontos representam as medidas obtidas através da resistência de carga. b) Curvas de potência elétrica dos dispositivos obtidas a partir das medidas J-V experimentais.

Fonte: Elaborada pela autora.

A partir dos ajustes monoexponenciais dos transientes $\Delta V(t)$ obtivemos os tempos de decaimentos em função da resistência de carga apresentados na Figura 6.9a. Observa-se que há a ocorrência das três regiões conforme analisado no Capítulo anterior para o dispositivo baseado em PTB7-Th:PC₇₁BM, onde a primeira região cresce com R_L até o ponto τ_m em seguida decai até um determinado valor, e então permanece constante. Na Figura 6.9b temos o tempo de decaimento em função da tensão. Observa-se que τ_m corresponde à proximidade do ponto de tensão máxima conforme apresentado na Figura 6.8b, o que nos assegura que este ponto é diretamente dependente do FF e determinado pela competição entre a extração e recombinação de carga.

Figura 6.9 – Curvas de τ - R_L obtidos sob iluminação permanente de 1 sol e temperatura ambiente para os dispositivos baseados em P3HT:PC₆₁BM, PCDTBT:PC₇₁BM, PTB7-Th:PC₇₁BM. b) Curvas de τ - V para os dispositivos com diferentes composições de camada ativa.

Fonte: Elaborada pela autora.

6.3 Conclusão

Neste capítulo apresentamos a análise da componente estacionária das medidas de transiente elétricos. A partir do patamar de tensão constante DC devido à iluminação permanente foi possível reconstruir o quarto quadrante da curva J - V correspondente ao ponto de J_{sc} até o V_{oc} . Uma comparação com o tradicional circuito de caracterização com tensão externa aplicada foi realizada, onde obtivemos uma ótima concordância entre os dois métodos nos fornecendo a confiança em relação ao arranjo experimental montado para a realização das

medidas transientes. O circuito equivalente para a análise da componente estacionária em função da resistência de carga difere do circuito tradicional apenas pela troca da tensão externa pela resistência de carga R_L que atua como um divisor de tensão com a resistência em série do dispositivo. A partir da resolução do circuito equivalente obtivemos uma expressão analítica para J - R_L , a qual permitiu o ajuste satisfatório das curvas experimentais. Para a análise dos transientes $\Delta V(t)$ propomos um circuito similar ao utilizado na análise da componente estacionária diferindo apenas pela inclusão da resistência do diodo e do capacitor. Com o circuito proposto obtivemos a expressão para o tempo de relaxação $\tau = R_{eq}C$ dependente de parâmetros como J_{ph} , J_0 , R_s , R_p e n , a partir da qual analisamos o conjunto de curvas de τ - R_L para o dispositivo com estrutura ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca-Al com diferentes intensidades de iluminação permanente (escuro até 1sol). Adicionalmente, apresentamos os resultados comparativos obtidos para dispositivos com camada ativas a partir do polímero absorvedor P3HT e o copolímero PCDTBT. Obtivemos que os tempos de decaimento exibiram as três regiões conforme observado na análise dos dispositivos baseados em PTB7-Th e que o ponto de τ_m coincide com o ponto de tensão máxima (FF).

7 ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE OPVS BASEADAS EM PCDTBT:PC₇₁BM

A eficiência de conversão de uma célula fotovoltaica é dependente de parâmetros como densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}) e fator de preenchimento (FF). Sendo assim, a compreensão dos mecanismos que influenciam estes parâmetros é de fundamental importância para a obtenção de dispositivos com melhores eficiências. A partir de trabalhos publicados na literatura é conhecido que em sistemas BHJs a geração de portadores de carga apresenta alta eficiência, no entanto é no transporte e extração de carga que estão associados os principais mecanismos de perda que limitam a performance do dispositivo.^{101,108} A recombinação de carga é o principal mecanismo de perda em OPVs, sendo assim, a curva J - V e, conseqüentemente, os parâmetros fotovoltaicos são resultados da competição entre a extração e recombinação de carga. Além do desenvolvimento de técnicas de caracterização experimental para a análise desses processos, na literatura são relatados diversos trabalhos onde através do desenvolvimento de modelos analíticos de fotocorrente, com diferentes cinéticas de recombinação, é possível avaliar a influência de parâmetros microscópicos, tais como, mobilidade de carga (μ), tempo de vida (τ) e coeficiente de recombinação (γ) na resposta do dispositivo sob operação.^{108–111} Figuras de mérito correlacionam estes parâmetros intrínsecos com o FF , onde através do parâmetro adimensional θ (figura de mérito) representa-se a razão entre a taxa de geração e recombinação de carga, sendo assim possível avaliar a qualidade da curva J - V .^{108,112,113} A análise da influência desses parâmetros com J_{sc} , V_{oc} e FF , e de suas dependências com a temperatura e a intensidade de iluminação, fornece informações importantes sobre os mecanismos que regem a competição entre extração e recombinação de cargas.

Este capítulo apresenta um estudo das propriedades elétricas de dispositivos fotovoltaicos com a estrutura ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC₇₁BM/Ca-Al. A otimização e caracterização fotovoltaica do dispositivo em temperatura ambiente e sob iluminação de 1 sol foram apresentadas no Capítulo 4. Aqui analisaremos a dependência dos parâmetros fotovoltaicos e da dinâmica de recombinação com a variação da temperatura e da intensidade de iluminação. Adicionalmente, através da análise utilizando o modelo analítico de fotocorrente desenvolvido por D. R. Amorim,¹¹⁴ cuja cinética de recombinação é de segunda ordem, serão avaliadas a dependência de parâmetros como a probabilidade de dissociação do estado CT, parâmetro θ e a mobilidade com a temperatura. A cinética de recombinação é de segunda ordem

descrita pelo modelo de Langevin corrigida pelo fator ζ , assumido como sendo relacionado a $(1-P)$, onde P é a taxa de dissociação dos estados CTs.

7.1 Resultados e Discussão

7.1.1 Efeito da temperatura nas medidas J-V

A Figura 7.1a apresenta as curvas características J-V do dispositivo no escuro. As medidas foram realizadas variando-se a temperatura de 150 K a 300 K com intervalo de 30 K entre cada medida. Observa-se uma boa concordância entre as medidas realizadas em 300 K antes e após o resfriamento, o que demonstra a reversibilidade do comportamento elétrico do dispositivo mesmo após ter sido submetido ao resfriamento. A dependência da corrente elétrica com a temperatura é mais acentuada no modo direto que no modo reverso. No modo reverso a corrente elétrica é decorrente da movimentação de portadores intrínsecos na camada, enquanto no modo direto a injeção de carga é fator predominante para o aumento da corrente.¹¹⁵ Sob baixa temperatura há a diminuição dos portadores de carga injetados termicamente, além disso, o transporte de carga é afetado já que em sistemas desordenados o transporte é descrito por saltos termicamente ativados entre estados localizados.¹¹⁶ Como consequência disso, temos a diminuição no fator de retificação que passa de 10^5 em 300 K para 10^4 em 150 K no intervalo de -2 a 2 V. As curvas J-V para o dispositivo sob iluminação de 1 sol e diferentes temperaturas no intervalo de 150 K a 300 K são apresentadas na Figura 7.1b. Assim como na medida realizada no escuro observa-se uma boa reversibilidade na resposta do dispositivo em 300K sob iluminação antes e após o resfriamento.

Figura 7.1 – a) Curvas J-V do dispositivo baseado em PCDTBT:PC₇₁BM no escuro sob variação de temperatura de 150 K a 300 K com intervalo de 30 K entre cada medida. b) Curvas J-V do dispositivo sob iluminação de 100 mW/cm² para diferentes temperaturas.

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 7.2 são apresentadas as dependências dos parâmetros fotovoltaicos J_{sc} , V_{oc} , FF e PCE com a temperatura. Observa-se que todos os parâmetros apresentam mudança com a temperatura. A densidade de corrente de curto-circuito apresenta uma diminuição de 8,31 mA/cm² em 300 K para 2,4 mA/cm² em 150 K (Figura 7.2a). Embora a taxa de geração de éxciton não apresente dependência com a temperatura, a mobilidade de carga e o transporte são afetados pela diminuição da temperatura e, conseqüentemente, provocando a redução do J_{sc} . A tensão de circuito aberto aumenta com a diminuição da temperatura 0,92 V em 300 K para 1,08 V em 150 K (Figura 7.2b). O FF (Figura 7.2c) sofre uma redução de cerca de 45% com a diminuição da temperatura (61,9% em 300 K para 28,0% em 150 K). Conseqüentemente, como o PCE depende dos outros três parâmetros, este também apresenta redução com a diminuição da temperatura (4,62% em 300 K para 0,73% em 150 K) o que representa cerca de 15% da eficiência em 300 K.

Figura 7.2 – Parâmetros de caracterização fotovoltaicos para o dispositivo baseado em PCDTBT:PC₇₁BM sob iluminação de 1 sol e variação da temperatura de 150 K a 300 K: a) J_{sc} , b) FF , c) V_{oc} e d) PCE.

Fonte: Elaborada pela autora

7.1.2 Dependência com a intensidade de iluminação – cinética de recombinação

A Figura 7.3a exibe as curvas J-V sob diferentes intensidades de iluminação no intervalo de 11% a 100% do sol (1 sol = 100 mW/cm²) em temperatura ambiente. Na Figura 7.3b são apresentados a dependência dos parâmetros fotovoltaicos J_{sc} , FF , V_{oc} e PCE com a intensidade de iluminação. Com o aumento da intensidade de iluminação de 11% para 100% do sol o J_{sc} aumentou de 0,93 para 8,31 mA/cm². O aumento na intensidade de iluminação incidente resulta no aumento na densidade de portadores fotogerados e consequentemente no aumento do J_{sc} . Nota-se também que o FF apresenta uma redução de 68,1% para 61,9% com o aumento da

intensidade de luz. Quanto ao V_{oc} observa-se que a redução da intensidade de luz promove uma redução de 0,91 V para 0,86 V. Observa-se que o PCE apresenta um pequeno aumento de 4,7% para 4,9% (11% do sol). O pequeno aumento na eficiência de conversão quando o dispositivo está submetido à baixa intensidade de iluminação pode estar relacionado à diminuição na probabilidade de recombinação, já que a redução na intensidade de luz também promove a redução na densidade de portadores fotogerados, e sendo assim, o balanço entre geração, recombinação e extração resultaria no aumento da eficiência.

Figura 7.3 – a) Curvas J-V do dispositivo baseado em PCDTBT:PC₇₁BM sob diferentes intensidade de iluminação no intervalo de 11% a 100% sol (1 sol = 100 mW/cm²). b) Dependência dos parâmetros de caracterização fotovoltaicos J_{sc} , FF, V_{oc} e PCE com a variação da intensidade de iluminação.

Fonte: Elaborada pela autora.

A análise da dependência do J_{sc} e V_{oc} com a intensidade de iluminação tem sido bastante utilizada como método para distinção da cinética de recombinação de carga em células solares orgânicas. A relação do J_{sc} com a intensidade de iluminação (I) pode ser descrita através da lei de potência $J_{sc} \propto I^\alpha$. O parâmetro α é utilizado para correlacionar a cinética de recombinação predominante. Na literatura diversos trabalhos indicam que quando α é próximo de 1 a recombinação bimolecular é considerada fraca, sendo assim, a recombinação monomolecular

torna-se o mecanismo de perda dominante. Isto é, em condição de alto campo elétrico interno, condição de curto-circuito, todos os portadores fotogerados são extraídos e a recombinação bimolecular pode ser desprezada. Para α inferior a 1, efeitos como o da recombinação bimolecular, carga espacial, diferentes mobilidades para elétrons e buracos ou até mesmo variação na distribuição contínua de densidade de estados tornam-se consideráveis. E para o caso de recombinação bimolecular pura a dependência do J_{sc} seria com a raiz quadrada da intensidade de luz, isto é, $\alpha = 0,5$.^{117–119} A Figura 7.4a apresenta o J_{sc} em função da intensidade de iluminação em escala log-log. Nota-se que para 300 K a dependência do J_{sc} com a intensidade de iluminação é aproximadamente linear, no entanto à medida que a temperatura diminui o parâmetro α também diminui atingindo o valor de $\alpha = 0,9$ para 150 K. Sendo assim, podemos inferir que em 300 K a recombinação bimolecular pode ser desprezada, no entanto, à medida que a temperatura diminui o transporte pode ser afetado pela diminuição da mobilidade dos portadores de carga aumentando assim a probabilidade de recombinação bimolecular.

Figura 7.4 – a) J_{sc} em função da intensidade de iluminação para diferentes temperaturas. b) Dependência do V_{oc} com a intensidade de iluminação. Os pontos representam os dados experimentais e as linhas tracejadas são resultados do ajuste linear.

Fonte: Elaborada pela autora.

Informações complementares importantes sobre a cinética de recombinação podem ser obtidas através da análise da tensão de circuito aberto, já que nesta condição como a corrente é nula todos os portadores são forçados a se recombinarem. A Figura 7.4b apresenta a

dependência do V_{oc} com o logarítmico da intensidade de iluminação para diferentes temperaturas. Esta relação pode ser escrita na forma $V_{oc} = (k_B T/q)/\ln(I)$. A inclinação acima de $2 k_B T/q$ indica que a recombinação em condição de circuito aberto é predominantemente bimolecular e para valores abaixo sugere a ocorrência dos dois processos, monomolecular e bimolecular.^{115,120} Assim, observa-se no gráfico que para temperaturas acima de 270 K a inclinação da reta foi superior a $2 k_B T/q$, o que indica que a recombinação bimolecular, neste caso, é o mecanismo de perda dominante. No entanto, para temperaturas abaixo de 270 K a observa-se que a inclinação da reta diminui sugerindo que a ocorrência da combinação dos dois mecanismos de perda.

7.1.3 Aplicação do modelo analítico de fotocorrente

A curva J - V , como já mencionado, é uma das caracterizações mais fundamentais para a análise dos fenômenos que regem o processo fotovoltaico, e é resultado da competição entre geração, recombinação e extração de carga. Neste sentido, diversos trabalhos na literatura baseados em modelos analíticos de fotocorrente correlacionam a curva J - V com os parâmetros intrínsecos do dispositivo.^{110,121,122} A fotocorrente (J_{ph}) é definida como a diferença entre a densidade de corrente sob iluminação (J_L) e a densidade de corrente no escuro (J_D). Nesta seção faremos uso do modelo analítico de fotocorrente desenvolvido por D. R. Amorim,¹¹⁴ onde a recombinação bimolecular de segunda ordem é considerada o mecanismo de perda dominante, o que é o mais aceito para sistemas BHJs otimizados. Apesar de no item anterior a dependência linear de J_{sc} com a intensidade de luz incidente ter sido correlacionada com a recombinação de primeira ordem, na literatura encontram-se trabalhos que indicam que a recombinação bimolecular pode ocorrer mesmo quando há a linearidade de J_{sc} com a intensidade de iluminação.^{123,124} Na formulação do modelo foi assumido mobilidades iguais para elétrons e buracos ($\mu_e = \mu_h$) e a distribuição uniforme do campo elétrico ao longo da camada. A partir da equação da continuidade e equações da corrente por arraste e difusão obteve-se a equação de fotocorrente dada por:

$$J_{ph} = 2qGPL \frac{\left(1 - \frac{V}{V_{bi}}\right)^2}{\theta} \left[\sqrt{1 + \frac{\theta}{\left(1 - \frac{V}{V_{bi}}\right)^2}} - 1 \right] \quad (7.1)$$

onde o parâmetro θ é,

$$\theta = \frac{GPL^4(1-P)\gamma_L}{(\mu V_{bi})^2} \quad (7.2)$$

Nas equações acima, q é a carga elementar, G é a taxa de geração de estados CT, P é a probabilidade de dissociação dos estados CT, V_{bi} é o potencial *built-in*, γ_L é o coeficiente de recombinação de Langevin.

As curvas de fotocorrente juntamente com os ajustes utilizando a equação (7.1) são apresentadas na Figura 7.5 para temperaturas de 150 K a 300 K sob iluminação de 1 sol. A taxa de geração G dos estados CT-éxciton foi mantida constante para todas as temperaturas e com valor igual a $6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. O parâmetro G pode ser estimado a partir da corrente de saturação reversa, esta condição é obtida no limite de alto campo elétrico interno, onde assim teremos $J_{sat} = qGPL$. O potencial *built-in* foi assumido com sendo aproximadamente o valor do V_{oc} para cada temperatura.

Figura 7.5 – Curvas de fotocorrente em função da tensão para temperaturas no intervalo de 150 a 300 K. Os pontos representam os resultados experimentais e as linhas cheias são os ajustes teóricos utilizando a equação (7.1).

Fonte: Elaborada pela autora

A partir dos ajustes foi obtida a dependência da probabilidade de dissociação dos estados CT-éxciton (P) e do parâmetro θ com a temperatura. A Figura 7.6a, à esquerda, apresenta o parâmetro P em função da temperatura. Observa-se que com o aumento da temperatura há o aumento na probabilidade de dissociação dos estados CT-éxciton de 0,6 em 150 K para 0,97 em 300 K. Segundo o modelo Onsager-Braun, que descreve a geração de portadores de carga livres em sistemas BHJ, a probabilidade de dissociação do par elétron-buraco é dependente da temperatura e do campo elétrico.⁵¹ Sendo assim, o aumento da probabilidade de dissociação do estado CT com o aumento da temperatura está associado à ativação térmica reduzindo assim a probabilidade de recombinação. De acordo com o trabalho desenvolvido por Stolterfoht et al.¹²⁵ a probabilidade de dissociação do estado CT-éxciton para sistemas baseados em PCDTBT:PC₇₁BM com diferentes proporções D/A obtidas a partir de medidas de transiente de absorção (TAS) e medidas de fotocorrente, apresentaram P superior a 0,95 para um dispositivo com a mesma proporção D/A utilizada aqui neste trabalho.

Figura 7.6 – a) Probabilidade de dissociação do estado CT-éxciton (P), à esquerda, e ($1-P$), à direita, em função da temperatura. b) Parâmetro θ em função da temperatura.

Fonte: Elaborada pela autora

Na Figura 7.6a, à direita, é apresentado ($1-P$) em função da temperatura. Na equação (7.1) temos que ($1-P$) é relacionado ao fator de redução do coeficiente de Langevin (ζ). Aqui obtivemos ζ na ordem de 10^{-2} em 300 K. O fator de redução é um parâmetro utilizado para corrigir as discrepâncias obtidas na aplicação da clássica teoria de Langevin para o estudo de dispositivos orgânicos BHJs.⁵⁹ Com a redução de ζ à medida que a temperatura aumenta resulta

na diminuição do coeficiente de recombinação. Assim, dado o balanço entre extração e recombinação, temos o aumento da extração de carga com o aumento da temperatura. A dependência do parâmetro adimensional θ com a temperatura é apresentado na Figura 7.6b. Este diminuiu de 7,86 em 150 K para 0,06 em 300 K.

Utilizando a expressão para o parâmetro θ , equação (7.2), obtivemos a mobilidade de carga efetiva em função da temperatura apresentada na Figura 7.7. Na equação temos que o coeficiente de recombinação de Langevin $\gamma_L = 2q\mu/\varepsilon\varepsilon_0$, partindo da consideração de que a mobilidade para elétrons e buracos são iguais e a constante dielétrica $\varepsilon = 3.5$. Em 300 K a mobilidade obtida foi de $2,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$, que é coerente com resultados reportados na literatura para dispositivos baseados em PDCTBT:PC₇₁BM.^{105,126} Com a diminuição da temperatura a mobilidade diminui e atingiu cerca de $1,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ em 150 K.

Figura 7.7 – Mobilidade de carga efetiva em função da temperatura obtida a partir do modelo de fotocorrente.

Fonte: Elaborada pela autora

A Figura 7.8 apresenta a dependência do FF com o $\log(\theta)$ correspondente a variação de temperatura de 150 K a 300 K, onde o FF aumentou de 28% para 61,9% e θ reduziu de 7,86 para 0,06. Como pode ser observado na equação (7.2) no parâmetro θ está embutido os parâmetros relacionados às propriedades microscópicas do dispositivo como coeficiente de recombinação e a mobilidade, e além disso, está correlacionado à intensidade de iluminação e espessura. No trabalho desenvolvido por Bartesaghi et al.¹⁰⁸ através da análise de dispositivos

BHJs com diferentes composições de materiais D/A os autores conseguiram correlacionar o FF com o parâmetro θ , que quantifica a razão entre a taxa de recombinação e taxa de extração de portadores de carga livres.

Figura 7.8 – FF em função do logaritmo de θ .

Fonte: Elaborada pela autora.

7.2 Conclusão

Neste capítulo foi apresentado o estudo das propriedades elétricas de dispositivos com estrutura ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC₇₁BM/Ca-Al sob diferentes condições de intensidade de iluminação e temperatura. Através da análise das curvas J - V do dispositivo sob diferentes temperaturas no intervalo de 150 K a 300 K foi possível avaliar o efeito da temperatura nos parâmetros fotovoltaicos J_{sc} , V_{oc} , FF e PCE do dispositivo no escuro e sob iluminação de 1 sol. Também foi avaliado o efeito da variação da intensidade de iluminação na resposta fotovoltaica do dispositivo e a partir da dependência do J_{sc} , e V_{oc} com intensidade de iluminação foi possível identificar a cinética de recombinação dominante, monomolecular ou bimolecular, em função da temperatura. Outro método utilizado no estudo das propriedades do dispositivo foi a aplicação do modelo analítico de fotocorrente, o qual obtivemos os parâmetros de probabilidade de dissociação dos estados CT-éxciton e da figura de mérito θ . Estes são parâmetros importantes, pois fornecem informação sobre propriedades microscópicas com a resposta do dispositivo sob iluminação. Por fim, analisamos a dependência do fator de preenchimento com

o parâmetro θ , onde o comportamento indicou que a existência da competição entre extração e recombinação de carga é quem domina FF .

8 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste capítulo estão sumarizadas as principais conclusões obtidas ao longo do trabalho desenvolvido nesta tese de doutoramento, as quais foram apresentadas nos capítulos anteriores, e possíveis trabalhos que poderão ser desenvolvidos considerando as contribuições aqui fornecidas.

Esta tese teve como principal objetivo o estudo de propriedades relacionadas aos processos de geração, transporte e recombinação de carga em dispositivos fotovoltaicos orgânicos do tipo BHJ. Apesar dos grandes avanços, reportados na literatura, no que diz respeito à síntese de novas moléculas e engenharia de processamento, os quais são responsáveis pelos resultados cada vez mais promissores, o entendimento da influência de mecanismos microscópicos na resposta final do dispositivo é de fundamental importância para a impulsionar a performance dos dispositivos. Neste sentido, a caracterização mais fundamental de uma OPV reside no levantamento de curvas de corrente-tensão sob iluminação, a qual é resultado de todo o processo de transporte eletrônico, com destaque para a competição entre a extração e a recombinação dos portadores fotogerados.

Neste contexto, fizemos uso, principalmente, da caracterização estacionária através de medidas J - V e de transientes elétricos partindo da condição de curto-circuito à condição de circuito aberto do dispositivo sob iluminação. Como primeiro passo para o estudo trabalhamos na obtenção de sistemas otimizados e reproduzíveis. Sendo assim, no Capítulo 4 apresentamos os resultados obtidos a partir da otimização e caracterização fotovoltaica em dispositivos com diferentes camadas ativas: P3HT:PC₆₁BM, PCDTBT:PC₇₁BM, PTB7-Th:PC₇₁BM. A partir das curvas J - V obtivemos os parâmetros de caracterização fotovoltaico J_{sc} , V_{oc} , FF e PCE . Vale ressaltar que este processo se baseou em metodologias utilizadas em trabalhos anteriormente desenvolvidos no grupo de Polímeros Bernhard Gross e em resultados reportados na literatura. Em dispositivos baseados em PCDTBT:PC₇₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM foram analisadas a influência da adição do solvente aditivo DIO na otimização dos dispositivos, obtendo-se assim performances compatíveis com resultados reportados na literatura. No Capítulo 5 apresentamos o desenvolvimento de uma nova metodologia com medidas de transientes elétricos, para o estudo da dinâmica de extração e recombinação de carga, baseada nas técnicas de transiente de fotocorrente (TPC) e transiente de fotovoltagem (TPV), técnicas amplamente utilizadas para a obtenção de tempo de extração e tempo de vida de portadores de carga, respectivamente. No circuito de medida utilizamos uma resistência variável (R_L) a qual nos permitiu sair da condição

de TPC (50Ω) até a de TPV ($1 \text{ M}\Omega$). Os sinais transientes obtidos a partir da variação da resistência de carga exibiram decaimento monoexponencial, com os quais obtivemos as curvas de tempo de decaimento em função da resistência de carga ($\tau-R_L$). Primeiramente, realizamos uma análise conceitual da curva levando em consideração o balanço entre geração, recombinação e extração de carga. Esperava-se uma evolução harmônica entre os tempos de extração e tempo de vida, no entanto as curvas mostraram o aparecimento de pico, centrado na região de potência máxima (FF) do dispositivo. Na curva de $\tau-R_L$ identificamos três regiões, onde concluímos que a região I era dominada pela extração, a região II pela competição entre extração e recombinação. Na região III a recombinação é o mecanismo dominante e o deslocamento dos portadores foi caracterizado pela competição entre o arraste pelo campo elétrico e difusão. Além disso, observamos que com a diminuição da intensidade de iluminação permanente a região I tende a estender-se, e torna-se a única região existente quando o dispositivo está na condição de escuro, isto é, a extração é o mecanismo dominante. Apesar de bastante útil para entendimento dos processos essa análise não foi suficiente para obtermos uma expressão que fosse capaz de reproduzir por completo a curva de $\tau-R_L$, muito provavelmente por não levarmos em consideração a influência dos elementos do circuito na resposta de $\tau-R_L$. Sendo assim, fizemos uso de modelagem com circuito equivalente.

O modelo de circuito equivalente foi apresentado no Capítulo 6, o qual baseou-se no tradicional modelo de circuito utilizado na caracterização de dispositivos fotovoltaicos. Na análise da componente estacionária, através das medidas transientes com resistências variáveis foi possível reconstruir ponto a ponto o quarto quadrante da curva $J-V$, partindo da condição de J_{sc} até a condição de V_{oc} . Obtivemos uma ótima concordância com a tradicional medida com tensão aplicada. No circuito transiente foi adicionado um capacitor, responsável pelo decaimento devido à incidência do pulso de laser, onde com a resolução do circuito obtivemos uma expressão analítica para o tempo de relaxação $\tau = R_{eq} C$, dependente dos parâmetros de circuito da célula n , J_0 , J_{ph} , R_s , R_d , R_p e da resistência de carga utilizada no circuito de medida (R_L). Com a análise quantitativa através do ajuste dos dados experimentais utilizando a equação obtida para o tempo de decaimento do circuito, concluímos que na região I cresce linearmente seguindo a aproximação $\tau \approx (R_s + R_L)C$, sendo $(R_s + R_L) \ll R_d, R_p$. Na região II, o tempo de relaxação decai com o aumento da resistência de carga e obedece $\tau \approx R_{eq}C$. Já na região III temos que o tempo se mantém constante com o aumento de R_L e tende a $\tau \approx R_d C$.

No Capítulo 7 apresentamos os resultados do estudo de dispositivos baseados em PCDTBT:PC₇₁BM onde obtivemos a dependência dos parâmetros fotovoltaicos J_{sc} , V_{oc} , FF e

PCE com variação da intensidade de iluminação e da temperatura. A partir da dependência do J_{sc} e V_{oc} com a intensidade de iluminação foi possível identificar a cinética de recombinação dominante. Com a aplicação do modelo analítico de fotocorrente obtivemos a evolução da probabilidade de dissociação do estado de transferência de carga (CT), coeficiente de redução de Langevin e parâmetro θ (figura de mérito) com a temperatura, por meio do qual obtivemos também a mobilidade efetiva. A quantificação da competição entre a extração e a recombinação de portadores de carga, através do parâmetro θ , revelou a influência direta de parâmetros microscópicos como a mobilidade de carga e coeficiente de recombinação no *FF* do dispositivo.

Por fim, concluímos que a metodologia adotada nas medidas de transientes elétricos, apesar de simples, mostrou-se bastante útil no estudo ponto a ponto do quarto quadrante da curva *J-V* de células solares orgânicas, bem como a concordância do circuito equivalente proposto com os resultados experimentais obtidos. Nesta tese trabalhamos com dispositivos otimizados, portanto, é aceitável a consideração de mobilidades iguais para elétrons e buracos. No entanto, a diferença de mobilidades deve exercer influência direta na dinâmica de extração e recombinação, já que esta pode gerar uma distribuição não uniforme do campo elétrico ao longo da camada e efeitos de carga espacial. Sendo assim, sugerimos como trabalho futuro a investigação, por meio de medidas de transientes elétricos, da influência de mobilidades diferentes para elétrons e buracos na dinâmica de extração e recombinação de carga. Isso pode ser obtido através do estudo em dispositivos com diferentes proporções entre os materiais doadores e aceptadores (D/A). Com o intervalo de iluminação trabalhado nesta tese podemos considerar a mobilidade como sendo independente da concentração de portadores de portadores de carga, no entanto, em condição de alta concentração esta consideração torna-se inválida. Com isso, sugerimos a realização de medidas sob intensidade de iluminação permanente acima de 1 sol (100 mW/cm²). Adicionalmente, propomos a aplicação das medidas de transientes elétricos na análise dispositivos fotovoltaicos fabricados a partir de outras classes de materiais, tais como, moléculas pequenas e perovskitas.

REFERÊNCIAS

1. FONTES DE ENERGIA RENOVÁVEIS REPRESENTAM 83% DA MATRIZ ELÉTRICA BRASILEIRA. 2020. Disponível em <<https://www.gov.br/pt-br/noticias/energia-minerais-e-combustiveis/2020/01/fontes-de-energia-renovaveis-representam-83-da-matriz-eletrica-brasileira>>. Acesso em: 21. 04. 2020.
2. GASES DO EFEITO ESTUFA|PROCLIMA - PROGRAMA ESTADUAL DE MUDANÇAS CLIMÁTICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. 2020. Disponível em <<https://cetesb.sp.gov.br/proclima/gases-do-efeito-estufa/>>. Acesso em: 14. 05. 2020.
3. IRVINE, S. **Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials**. Springer International Publishing, 2017.
4. RATHORE, N. et al. A Comprehensive Review of Different Types of Solar Photovoltaic Cells and Their Applications. **International Journal of Ambient Energy**, v. 0, n. 0, p. 1–18, 2019.
5. SHARMA, S.; JAIN, K.; SHARMA, A. Solar Cells: In Research and Applications-A Review. **Materials Sciences and Applications**, v. 6, p. 1145–1155, 2015.
6. ABDULRAZZAQ, O. A. et al. Organic Solar Cells: A Review of Materials, Limitations, and Possibilities for Improvement. **Particulate Science and Technology**, v. 31, n. 5, p. 427–442, 2013.
7. QARONY, W. et al. Efficient Amorphous Silicon Solar Cells: Characterization, Optimization, and Optical Loss Analysis. **Results in Physics**, v. 7, p. 4287–4293, 2017.
8. FTHENAKIS, V. Sustainability of Photovoltaics: The Case for Thin-Film Solar Cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2746–2750, 2009.
9. DOU, L. et al. 25th Anniversary Article: A Decade of Organic/Polymeric Photovoltaic Research. **Advanced Materials**, v. 25, n. 46, p. 6642–6671, 2013.
10. GUSAIN, A.; FARIA, R. M.; MIRANDA, P. B. Polymer Solar Cells-Interfacial Processes Related to Performance Issues. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, p. 1–25, 2019.
11. TANG, C. W. Two-Layer Organic Photovoltaic Cell. **Applied Physics Letters**, v. 48, n. 2, p. 183–185, 1986.
12. Sariciftci, N. S. et al. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. **SCIENCE**, v. 258, p. 1474–1476, 1992.
13. LEE, C. et al. Sensitization of the Photoconductivity of Conducting Polymers by C60: Photoinduced Electron Transfer. **Physical Review B**, v. 48, n. 20, p. 15425- 15433, 1993.
14. LIU, Q. et al. 18% Efficiency Organic Solar Cells. **Science Bulletin**, v. 65, n. 4, p. 272–275, 2020.

15. BEST RESEARCH-CELL EFFICIENCY CHART|PHOTOVOLTAIC RESEARCH|NREL. 2020. Disponível em <<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>>. Acesso em: 21. 04. 2020.
16. CUI, C.; LI, Y. High-Performance Conjugated Polymer Donor Materials for Polymer Solar Cells with Narrow-Bandgap Nonfullerene Acceptors. **Energy and Environmental Science**, v. 12, n. 11, p. 3225–3246, 2019.
17. HOLLIDAY, S.; LI, Y.; LUSCOMBE, C. K. Recent Advances in High Performance Donor-Acceptor Polymers for Organic Photovoltaics. **Progress in Polymer Science**, v. 70, p. 34–51, 2017.
18. GUO, S. et al. Effect of Alcohol Treatment on the Performance of PTB7:PC71BM Bulk Heterojunction Solar Cells. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 8, p. 4641–4649, 2015.
19. ETXEBARRIA, I.; AJURIA, J.; PACIOS, R. Solution-Processable Polymeric Solar Cells: A Review on Materials, Strategies and Cell Architectures to Overcome 10%. **Organic Electronics**, v. 19, p. 34–60, 2015.
20. XUE, R. et al. Organic Solar Cell Materials toward Commercialization. **Small**, v. 14, n. 41, p. 1–24, 2018.
21. CHENG, P.; ZHAN, X. Stability of Organic Solar Cells: Challenges and Strategies. **Chemical Society Reviews**, v. 45, p. 2544, 2016.
22. ZHANG, S. et al. Green-Solvent-Processable Organic Solar Cells. **Materials Today**, v. 19, n. 9, p. 533–543, 2016.
23. ZHAO, W. et al. Environmentally-Friendly Solvent Processed Fullerene-Free Organic Solar Cells Enabled by Screening Halogen-Free Solvent Additives. **Science China Materials**, v. 60, n. 8, p. 697–706, 2017.
24. HOU, J.; et al. Organic Solar Cells Based on Non-Fullerene Acceptors. **Nature Materials**, v. 17, p. 119–128, 2018.
25. CHENG, P. et al. Next-Generation Organic Photovoltaics Based on Non-Fullerene Acceptors. **Nature Photonics**, v. 12, n. 3, p. 131–142, 2018.
26. SPEAR, W. E. Transit Time Measurements of Charge Carriers in Amorphous Selenium Films. **Proceedings of the Physical Society. Section B**, v. 70, n. 7, p. 669–675, 1957.
27. KOKIL, A.; YANG, K.; KUMAR, J. Techniques for Characterization of Charge Carrier Mobility in Organic Semiconductors. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 50, n. 15, p. 1130–1144, 2012.
28. JUSKA, G. et al. Extraction Current Transients: New Method of Study of Charge Transport in Microcrystalline Silicon. **Physical Review Letters**, v. 84, n. 21, p. 4946–4949, 2000.

29. CHAN, K. K. H. et al. Charge Injection and Transport Studies of Poly(2,7-Carbazole) Copolymer PCDTBT and Their Relationship to Solar Cell Performance. **Organic Electronics**, v. 13, n. 5, p. 850–855, 2012.
30. SHUTTLE, C. G. et al. Experimental Determination of the Rate Law for Charge Carrier Decay in a Polythiophene: Fullerene Solar Cell. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 9, p. 90–93, 2008.
31. AZZOUZI, M. et al. Overcoming the Limitations of Transient Photovoltage Measurements for Studying Recombination in Organic Solar Cells. **Solar RRL**, v. 1900581, p. 1–15, 2020.
32. KNIEPERT, J. et al. Reliability of Charge Carrier Recombination Data Determined with Charge Extraction Methods. **Journal of Applied Physics**, v. 126, n. 20, 2019.
33. KNIEPERT, J.; NEHER, D. Effect of the RC Time on Photocurrent Transients and Determination of Charge Carrier Mobilities. **Journal of Applied Physics**, v. 122, n. 19, 2017.
34. KETTLITZ, S. W. et al. Eliminating RC-Effects in Transient Photocurrent Measurements on Organic Photodiodes. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 25, n. 7, p. 682–685, 2013.
35. CHIANG, C. K. et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098–1101, 1977.
36. 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.
37. RIERA-GALINDO, S. et al. Organic Semiconductor/Polymer Blend Films for Organic Field-Effect Transistors. **Advanced Materials Technologies**, v. 4, n. 9, p. 1–20, 2019.
38. GROVES, C. Simulating Charge Transport in Organic Semiconductors and Devices: A Review. **Reports on Progress in Physics**, v. 80, n. 2, 2017.
39. MYERS, J. D.; XUE, J. Organic Semiconductors and Their Applications in Photovoltaic Devices. **Polymer Reviews**, v. 52, n. 1, p. 1–37, 2012.
40. HUANG, J.; HUANG, H. **Organic and Hybrid Solar Cells**, Springer, 2014.
41. AURÉLIO, M. et al. Optical Properties of Thin Films of MEH-PPV Produced by the Spin-Coating Technique at Different Rotational Speeds. **Semina: Ciências Exatas e da Terra**, v. 29, n. 1, p. 15–38, 2008.
42. BÄSSLER, H. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study. **Physica Status Solidi (B)**, v. 175, n. 1, p. 15–56, 1993.
43. WAGENPFAHL, A. Mobility Dependent Recombination Models for Organic Solar

Cells. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 29, n. 37, 2017.

44. BARANOVSKII, S. D. Theoretical Description of Charge Transport in Disordered Organic Semiconductors. **Physica Status Solidi (B) Basic Research**, v. 251, n. 3, p. 487–525, 2014.
45. KOHLER, A.; BASSLER, H. The Electronic Structure of Organic Semiconductors; Wiley-VCH, Ed.; 2015; Vol. 1.
46. CHIGUVARE, Z.; PARISI, J.; DYAKONOV, V. Current Limiting Mechanisms in Indium-Tin-Oxide/Poly3-Hexylthiophene/Aluminum Thin Film Devices. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 4, p. 2440–2448, 2003.
47. SIMMONS, J. Richardson-Schottly Effects in Solids. **Physical Review Letters**, v. 15, n. 25, p. 967–968, 1965.
48. GAO, F.; INGANÄS, O. Charge Generation in Polymer–Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, n. 38, p. 20291–20304, 2014.
49. XU, T.; YU, L. How to Design Low Bandgap Polymers for Highly Efficient Organic Solar Cells. **Materials Today**, v. 17, n. 1, p. 11–15, 2014.
50. LACQUAI, F. et al. Charge Carrier Generation, Recombination, and Extraction in Polymer-Fullerene Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. **Advances in Polymer Science**, v. 272, p. 267–291, 2017.
51. CLARKE, T. M.; DURRANT, J. R. Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6736–6767, 2010.
52. KHALF, A. et al. Two Different Types of S-Shaped J-V Characteristics in Organic Solar Cells. **Optical and Quantum Electronics**, v. 52, p. 121, 2020.
53. ZUO, L. et al. Assessing the Origin of the S-Shaped I-V Curve in Organic Solar Cells: An Improved Equivalent Circuit Model. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 122, p. 88–93, 2013.
54. LAKHWANI, G.; RAO, A.; FRIEND, R. H. Bimolecular Recombination in Organic Photovoltaics. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 65, p. 557–581, 2014.
55. KOSTER, L. J. A.; MIHAILETCHI, V. D.; BLOM, P. W. M. Bimolecular Recombination in Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 5, p. 1–3, 2006.
56. LIU, Y. et al. Role of the Charge-Transfer State in Reduced Langevin Recombination in Organic Solar Cells: A Theoretical Study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 47, p. 26588–26597, 2015.
57. BURKE, T. M. et al. Beyond Langevin Recombination: How Equilibrium Between Free Carriers and Charge Transfer States Determines the Open-Circuit Voltage of Organic Solar Cells. **Advanced Energy Materials**, v. 5, n. 11, p. 1500123, 2015.

58. BRAUN, C. L. Electric Field Assisted Dissociation of Charge Transfer States as a Mechanism of Photocarrier Production. **The Journal of Chemical Physics**, v. 80, n. 9, p. 4157–4161, 1984.
59. PROCTOR, C. M.; KUIK, M.; NGUYEN, T. Q. Charge Carrier Recombination in Organic Solar Cells. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 12, p. 1941–1960, 2013.
60. 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.
61. VANDEWAL, K. et al. On the Origin of the Open-Circuit Voltage of Polymer-Fullerene Solar Cells. **Nature Materials**, v. 8, p. 904–909, 2009.
62. ELUMALAI, N. K.; UDDIN, A. Open Circuit Voltage of Organic Solar Cells: An in-Depth Review. **Energy and Environmental Science**, v. 9, n. 2, p. 391–410, 2016.
63. QI, B.; WANG, J. Fill Factor in Organic Solar Cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 23, p. 8972–8982, 2013.
64. MOLITON, A.; NUNZI, J. M. How to Model the Behaviour of Organic Photovoltaic Cells. **Polymer International**, v. 55, n. 6, p. 583–600, 2006.
65. ROMERO, B.; DEL POZO, G.; ARREDONDO, B. Exact Analytical Solution of a Two Diode Circuit Model for Organic Solar Cells Showing S-Shape Using Lambert W-Functions. **Solar Energy**, v. 86, p. 3026–3029, 2012.
66. EL TAYYAN, A. A. An Approach to Extract the Parameters of Solar Cells from Their Illuminated I-V Curves Using the Lambert W Function. **Turkish Journal of Physics**, v. 39, n. 1, p. 1–15, 2015.
67. LUCEÑO-SÁNCHEZ, J. A.; DÍEZ-PASCUAL, A. M.; CAPILLA, R. P. Materials for Photovoltaics: State of Art and Recent Developments. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 20, p. 976, 2019.
68. CHIGUVARE, Z.; DYAKONOV, V. Trap-Limited Hole Mobility in Semiconducting Poly(3-Hexylthiophene). **Physical Review B**, v. 70, p. 235207, 2004.
69. WANG, D. H. et al. Stability Comparison: A PCDTBT/PC71BM Bulk-Heterojunction versus a P3HT/PC71BM Bulk-Heterojunction. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 101, p. 249–255, 2012.
70. BEAUPRÉ, S.; LECLERC, M. PCDTBT: En Route for Low Cost Plastic Solar Cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 37, p. 11097–11105, 2013.
71. HOEFLER, S. F. et al. The Effect of Polymer Molecular Weight on the Performance of PTB7-Th:O-IDTBR Non-Fullerene Organic Solar Cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 20, p. 9506–9516, 2018.

72. LIAO, S. H. et al. Fullerene Derivative-Doped Zinc Oxide Nanofilm as the Cathode of Inverted Polymer Solar Cells with Low-Bandgap Polymer (PTB7-Th) for High Performance. **Advanced Materials**, v. 25, n. 34, p. 4766–4771, 2013.
73. ZHANG, S. et al. Side Chain Selection for Designing Highly Efficient Photovoltaic Polymers with 2D-Conjugated Structure. **Macromolecules**, v. 47, n. 14, p. 4653–4659, 2014.
74. LIAO, S. H. et al. Single Junction Inverted Polymer Solar Cell Reaching Power Conversion Efficiency 10.31% by Employing Dual-Doped Zinc Oxide Nano-Film as Cathode Interlayer. **Scientific Reports**, v. 4, n. 6813, p. 1–7, 2014.
75. FACCHETTI, A. Polymer Donor – Polymer Acceptor (All-Polymer) Solar Cells. **Materials Today**, v. 16, n. 4, p. 123–132, 2013.
76. MI, D. et al. Fullerene Derivatives as Electron Acceptors for Organic Photovoltaic Cells. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 2, p. 1064–1084, 2014.
77. KARAGIANNIDIS, P. G. et al. Evolution of Vertical Phase Separation in P3HT:PCBM Thin Films Induced by Thermal Annealing. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, n. 3, p. 1207–1213, 2011.
78. CLARKE, T. M. et al. Free Energy Control of Charge Photogeneration in Polythiophene/Fullerene Solar Cells: The Influence of Thermal Annealing on P3HT/PCBM Blends. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 24, p. 4029–4035, 2008.
79. RAY, B.; NAIR, P. R.; ALAM, M. A. Annealing Dependent Performance of Organic Bulk-Heterojunction Solar Cells: A Theoretical Perspective. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, p. 3287–3294, 2011.
80. KUMAR, C. V. et al. Solvent Annealing Control of Bulk Heterojunction Organic Solar Cells with 6.6% Efficiency Based on a Benzodithiophene Donor Core and Dicyano Acceptor Units. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 36, p. 20871–20879, 2015.
81. DATT, R. et al. Effectiveness of Solvent Vapor Annealing over Thermal Annealing on the Photovoltaic Performance of Non-Fullerene Acceptor Based BHJ Solar Cells. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–10, 2019.
82. LOU, S. J. et al. Effects of 1,8-Diiodooctane on Domain Nanostructure and Charge Separation Dynamics in PC71BM-Based Bulk Heterojunction Solar Cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 46, p. 23805–23818, 2018.
83. JAE, K. L. et al. Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 11, p. 3619–3623, 2008.
84. LIAO, H. C. et al. Additives for Morphology Control in High-Efficiency Organic Solar Cells. **Materials Today**, v. 16, n. 9, 2013.

85. TRAN, H. N. et al. The Effect of Various Solvent Additives on the Power Conversion Efficiency of Polymer-Polymer Solar Cells. **Current Applied Physics**, v. 18, n. 5, p. 534–540, 2018.
86. WANG, W. et al. Influence of Solvent Additive 1,8-Octanedithiol on P3HT:PCBM Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, v. 28, p. 1800209, 2018.
87. PARNELL, A. J. et al. Does 1,8-Diiodooctane Affect the Aggregation State of PC71BM in Solution? **Royal Society Open Science**, v. 5, p. 180937, 2018.
88. FONTANA, M. T. et al. Low-Vapor-Pressure Solvent Additives Function as Polymer Swelling Agents in Bulk Heterojunction Organic Photovoltaics. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, p. 16574–16588, 2018.
89. ARAÚJO, F. L. 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.
90. LI, C. et al. Methanol Solvent Treatment: A Simple Strategy to Significantly Boost Efficiency and Stability of Air-Processed Ternary Organic Solar Cells Based on PTB7-Th:PCDTBT:PC70BM. **Organic Electronics: physics, materials, applications**, v. 50, p. 63–69, 2017.
91. ZHOU, H. et al. High-Efficiency Polymer Solar Cells Enhanced by Solvent Treatment. **Advanced Materials**, v. 25, n. 11, p. 1646–1652, 2013.
92. ZHOU, W. et al. Improving the Efficiency of Polymer Solar Cells via a Treatment of Methanol : Water on the Active Layers. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 24, p. 9644–9652, 2016.
93. PALOMARES, E. et al. Photovoltage/Photocurrent Transient Techniques. In **Characterization Techniques for Perovskite Solar Cell Materials**; 2020; pp 161–180.
94. NEUKOM, M. et al. Opto-Electronic Characterization of Third-Generation Solar Cells. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 19, n. 1, p. 291–316, 2018.
95. MAURANO, A. et al. Transient Optoelectronic Analysis of Charge Carrier Losses in a Selenophene/Fullerene Blend Solar Cell. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 13, p. 5947–5957, 2011.
96. ZHAO, L. et al. Two Effects of 1,8-Diiodooctane on PTB7-Th:PC71BM Polymer Solar Cells. **Organic Electronics**, v. 34, p. 188–192, 2016.
97. BRAUN, C. L. Electric Field Assisted Dissociation of Charge Transfer States as a Mechanism of Photocarrier Production. **The Journal of Chemical Physics**, v. 80, n. 9, p. 4157–4161, 1984.
98. ALBRECHT, S. et al. On the Field Dependence of Free Charge Carrier Generation and Recombination in Blends of PCPDTBT/PC70BM: Influence of Solvent Additives. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 5, p. 640–645, 2012.

99. FEW, S.; FROST, J. M.; NELSON, J. Models of Charge Pair Generation in Organic Solar Cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 4, p. 2311–2325, 2015.
100. VANDEWAL, K. et al. Efficient Charge Generation by Relaxed Charge-Transfer States at Organic Interfaces. **Nature Materials**, v. 13, n. 1, p. 63–68, 2014.
101. KOSTER, L. J. A. et al. Quantifying Bimolecular Recombination Losses in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells. **Advanced Materials**, v. 23, n. 14, p. 1670–1674, 2011.
102. COWAN, S. R. et al. Transient Photoconductivity in Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells: Competition between Sweep-out and Recombination. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 83, n. 3, p. 035205, 2011.
103. CREDGINGTON, D. et al. Quantification of Geminate and Non-Geminate Recombination Losses within a Solution-Processed Small-Molecule Bulk Heterojunction Solar Cell. **Advanced Materials**, v. 24, n. 16, p. 2135–2141, 2012.
104. OFFERMANS, T.; MESKERS, S. C. J.; JANSSEN, R. A. J. Time Delayed Collection Field Experiments on Polymer: Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 7, 2006.
105. BAUMANN, A. et al. A New Approach for Probing the Mobility and Lifetime of Photogenerated Charge Carriers in Organic Solar Cells under Real Operating Conditions. **Advanced Materials**, v. 24, n. 32, p. 4381–4386, 2012.
106. SANDBERG, O. J. et al. A Theoretical Perspective on Transient Photovoltage and Charge Extraction Techniques. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 23, p. 14261–14271, 2019.
107. DUAN, L. et al. Comparative Analysis of Burn-in Photo-Degradation in Non-Fullerene CO₂DFIC Acceptor Based High-Efficiency Ternary Organic Solar Cells. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 3, p. 1085–1096, 2019.
108. BARTESAGHI, D. et al. Competition between Recombination and Extraction of Free Charges Determines the Fill Factor of Organic Solar Cells. **Nature Communications**, v. 6, p. 7083, 2015.
109. SALEHEEN, M.; ARNAB, S. M.; KABIR, M. Z. Analytical Model for Voltage-Dependent Photo and Dark Currents in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. **Energies**, v. 9, p. 412, 2016.
110. KOSTER, L. J. A. et al. Device Model for the Operation of Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 72, n. 8, p. 1–9, 2005.
111. MIHAILETCHI, V. D. et al. Photocurrent Generation in Polymer-Fullerene Bulk Heterojunctions. **Physical Review Letters**, v. 93, n. 21, p. 19–22, 2004.
112. KIRCHARTZ, T.; KAIENBURG, P.; BARAN, D. Figures of Merit Guiding Research on Organic Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 11, p. 5829–

5843, 2018.

113. NEHER, D. et al. A New Figure of Merit for Organic Solar Cells with Transport-Limited Photocurrents. **Scientific Reports**, v. 6, n. 24861, p. 1–5, 2016.
114. AMORIM, D. R. B. **Análise Teórico-Experimental Sobre Mecanismos de Transporte Em Células Orgânicas de P3HT e PCBM**. 2018. 127p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.
115. SHARMA, A. et al. Revealing the Correlation between Charge Carrier Recombination and Extraction in an Organic Solar Cell under Varying Illumination Intensity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 38, p. 26169–26178, 2017.
116. MAUER, R. et al. Effect of Nongeminate Recombination on Fill Factor in Polythiophene/Methanofullerene Organic Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 24, p. 3500–3505, 2010.
117. COWAN, S. R.; ROY, A.; HEEGER, A. J. Recombination in Polymer-Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. **Physical Review B**, v. 82, n. 24, p. 245207, 2020.
118. RIEDEL, I. et al. Effect of Temperature and Illumination on the Electrical Characteristics of Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, v. 14, n. 1, p. 38–44, 2004.
119. KOSTER, L. J. A. et al. Origin of the Light Intensity Dependence of the Short-Circuit Current of Polymer/Fullerene Solar Cells. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 20, p. 1–3, 2005.
120. KOSTER, L. J. A. et al. Light Intensity Dependence of Open-Circuit Voltage of Polymer:Fullerene Solar Cells. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 12, p. 1–3, 2005.
121. 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, p. 223304, 2013.
122. CHOWDHURY, M. M.; ALAM, M. K. An Analytical Model for Bulk Heterojunction Organic Solar Cells Using a New Empirical Expression of Space Dependent Photocarrier Generation. **Solar Energy**, v. 126, p. 64–72, 2016.
123. DIBB, G. F. A. et al. Analysis of the Relationship between Linearity of Corrected Photocurrent and the Order of Recombination in Organic Solar Cells. **J. Phys. Chem. Lett**, v. 2, p. 2407–2411, 2011.
124. WÜRFEL, U. et al. Recombination between Photogenerated and Electrode-Induced Charges Dominates the Fill Factor Losses in Optimized Organic Solar Cells. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 10, n. 12, p. 3473–3480, 2019.
125. STOLTERFOHT, M. et al. Slower Carriers Limit Charge Generation in Organic Semiconductor Light-Harvesting Systems. **Nature Communications**, v. 7, n. 11944, p. 1–7, 2016.

126. CHEN, G. et al. Efficient Interface Engineering Enhances Photovoltaic Performance of a Bulk-Heterojunction PCDTBT:PC71BM System. **IEEE Journal of Photovoltaics**, v. 9, n. 5, p. 1258–1265, 2019.

APÊNDICE A – Soluções das equações transcendentais

Neste apêndice são apresentadas as soluções para as equações transcendentais obtidas a partir do circuito equivalente proposto para a célula solar. Para resolver as equações foi utilizado software *Mathematica*, onde através da função W de Lambert obtivemos as soluções para as equações. As mesmas que foram implementadas no software *Origin* para a realização dos ajustes e simulações.

A1 – Equação J(V)

A Equação A.1 apresenta a solução da equação transcendental da densidade de corrente elétrica em função da tensão aplicada. Onde J_0 é a densidade de corrente de saturação, n é o fator de idealidade do diodo, J_{ph} é a densidade de corrente fotogerada, R_S é a resistência em série, R_P é a resistência em paralelo e V_a é a tensão aplicada.

$$J = \frac{(J_0 R_P + J_{ph} R_P + V_a) R_S}{R_S (R_S + R_P)} + \frac{n V_t (R_S + R_P) \text{LambertW} \left(\frac{J_0 R_S R_P A}{n V_t (R_S + R_P)} \exp \left(\frac{R_P (J_{ph} R_S A + J_0 R_S A + V_a)}{n V_t (R_S + R_P)} \right) \right)}{R_S (R_S + R_P)} \quad (\text{A.1})$$

A2 – Equação J(R_L)

A Equação A.2 é a solução para a densidade de corrente estacionária em função da resistência de carga (R_L).

$$J = \frac{(J_0 + J_{ph}) R_P}{R_L + R_P + R_S} + \frac{n V_t \text{lambertW} \left(\frac{q A J_0 R_P (R_L + R_S) \exp \left(A q (R_L + R_S) \frac{(J_0 + J_{ph}) R_P}{R_L + R_P + R_S} \right)}{n V_t (R_L + R_P + R_S)} \right)}{A q (R_L + R_S)} \quad (\text{A.2})$$

Onde, $V_t = k_B T$

A3 – Equação $\tau(R_L)$

Nesta seção apresentamos o detalhamento da resolução do circuito equivalente (Figura A.1) para a obtenção da expressão explícita da tensão no diodo que resulta em uma equação transcendental.

Figura A.1 – Circuito equivalente proposto para a análise das medidas de transientes elétricos.

Fonte: Elaborada pela autora.

Aplicando as Leis de Kirchhoff para a corrente elétrica e tensão no circuito teremos:

$$I_{ph} = I_C + I_d + I_p + I_L \quad (A.3)$$

$$V_d = V_{RS} + V_L \quad (A.4)$$

Sabendo que:

$$I_C = C \frac{dV}{dt}; \quad I_d = I_0 \left(e^{\frac{qV_d}{nk_B T}} - 1 \right); \quad I_p = \frac{V_d}{R_p}; \quad I_L = \frac{V_L}{R_L}; \quad (A.5)$$

No caso estacionário $I_C = 0$, substituindo (A.5) em (A.3) teremos a seguinte expressão para a corrente I_L :

$$I_L = I_{ph} - I_0 \left(e^{\frac{qV_d}{nk_B T}} - 1 \right) - \frac{V_d}{R_p}; \quad (A.6)$$

Utilizando a expressão para a tensão teremos:

$$V_d = I_L(R_S + R_L) \quad (\text{A.7})$$

Assim, substituindo (A.6) em (A.7) teremos a seguinte equação para a tensão no diodo:

$$V_d = (R_L + R_S)I_{ph} - (R_L + R_S)I_0(e^{\frac{qV_d}{nkT}} - 1) - \frac{V_d(R_L + R_S)}{R_P} \quad (\text{A.8})$$

A equação (A.8) é transcendental, sendo assim fizemos uso da função W de Lambert e obtivemos a seguinte expressão:

$$V_d = (I_0 + I_{ph})R_{eq} - V_t \text{LambertW} \left(\frac{I_0 R_{eq}}{V_t} e^{\frac{(I_0 + I_{ph})R_{eq}}{V_t}} \right) \quad (\text{A.9})$$

$$\text{Onde, } V_t = \frac{nk_B T}{q}; R_{eq} = \frac{R_P(R_L + R_S)}{(R_L + R_S + R_P)} \quad (\text{A.10})$$

APÊNDICE B – Análise dos métodos para a determinação de R_s e R_p

No tradicional circuito equivalente comumente utilizado para representar a resposta real de uma célula solar sob operação, os parâmetros de resistência em série (R_s) e resistência em paralelo (R_p) representam as perdas de corrente do dispositivo, sendo assim importantes na caracterização pois revelam informações sobre os mecanismos limitantes, os quais exercem influência direta na performance do dispositivo. Na literatura são descritos basicamente dois métodos para determinação de R_s e R_p , no entanto dependendo do método utilizado pode haver discrepâncias em relação aos resultados obtidos. Um dos métodos é através do ajuste da curva I-V utilizando a equação da corrente elétrica obtida a partir da resolução do circuito equivalente. A outra maneira é através do inverso da derivada nos pontos de curto circuito e circuito aberto da curva I-V, isto é, $R_s = [dI/dV]_{I=0}^{-1}$ e $R_p = [dI/dV]_{V=0}^{-1}$.

A Figura B.1 apresenta as simulações da curva de densidade de corrente em função da tensão a partir da equação de corrente para o circuito equivalente (Equação A.1) com diferentes fatores de idealidade (n), onde foram mantidos fixos $R_s = 100 \, \Omega$, $R_p = 10 \, k\Omega$, $J_{ph} = 10 \, \text{mA/cm}^2$ e $J_0 = 1 \times 10^{-5} \, \text{mA/cm}^2$. Observa-se que utilizando o método da derivada os valores de R_s obtidos não concordam com os fixados na simulação e essa discrepância tende a aumentar com o aumento do fator de idealidade do diodo.

Figura B.1 – Simulação utilizando a equação de corrente a partir do circuito equivalente para diferentes fatores de idealidade do diodo. Análise da resistência em série a partir da derivada.

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura B.1 também foi destacado os valores de resistências obtidas a partir da derivada em condição de alta tensão aplicada e estes se aproximam dos valores fixados na simulação. Conforme o circuito equivalente apresentado na Figura B.2, na condição de circuito aberto a tensão sobre o diodo é aproximadamente V_{OC} , já que $I_s R_s \rightarrow 0$. Assim, a resistência enfrentada pela corrente elétrica é a do diodo (R_d) considerando que em condição de circuito aberto $R_d \ll R_p$. Portanto, a obtenção de R_s puro por meio da derivada seria válida apenas na condição de alta tensão aplicada, onde assim o diodo encontra-se no regime de injeção de carga, ou seja $I_d \gg I_0$, tornando-se assim a principal fonte de corrente para o circuito. E considerando que $R_s \ll R_p$ teríamos R_s como a única fonte de limitação da corrente elétrica no circuito.

Figura B.2 – Representação do circuito equivalente de um dispositivo fotovoltaico.

Fonte: Elaborada pela autora.

A partir da equação da corrente elétrica (Equação B.1) para o diodo Shockley podemos obter a resistência do diodo (R_d) conforme apresentado na equação (B.2).

$$I_d = I_0 \left(e^{\frac{qV}{nk_B T}} - 1 \right) \quad (B.1)$$

$$R_d = \left[\frac{dI_d}{dV} \right]^{-1} = \frac{1}{\frac{qI_0}{nk_B T} e^{\frac{qV}{nk_B T}}} \quad (B.2)$$

Onde q é carga elementar, I_0 é a corrente de saturação, n é o fator de idealidade, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e V é a tensão aplicada. Através da Equação B.2 fica evidenciado a dependência de R_d com o fator de idealidade, sendo assim o aumento de n resulta no aumento de R_d .

Na análise da obtenção da resistência em paralelo (Figura B.3) temos que esta é obtida a partir da derivada no ponto de tensão aplicada nula, isto é, condição de curto-circuito. Sendo assim, temos que conforme a equação (B.1) resulta em $R_d = nk_B T / qI_o$. Adotando os mesmos valores de I_o , n e de temperatura que foram utilizados na simulação temos $R_d \approx 10^6 \Omega$ e conforme $R_p \gg R_s$, temos que a derivada no ponto $V = 0$ é aproximadamente o valor de R_p utilizado na simulação com o circuito equivalente mostrando assim uma boa concordância entre os dois métodos para a determinação da resistência em paralelo e que este parâmetro apresenta uma fraca dependência com o fator de idealidade.

Figura B.3 – Simulação da curva J-V a partir da equação da corrente para o circuito equivalente com diferentes fatores de idealidade do diodo. Destaque para a análise da obtenção da resistência em paralelo.

Fonte: Elaborada pela autora.