UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

FRANCINEIDE LOPES DE ARAÚJO

Estudo das propriedades de transporte e recombinação de cargas em
células solares orgânicas: efeitos de aditivo e de degradação

São Carlos

2018

FRANCINEIDE LOPES DE ARAÚJO

Estudo das propriedades de transporte e recombinação de cargas em células solares orgânicas: efeitos de aditivo e de degradação

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutora em Ciências.

Área de concentração:Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

Versão Corrigida

(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2018

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

Araujo, Francineide Lopes de

Estudo das propriedades de transporte e recombinação de cargas em células solares orgânicas: efeitos de aditivo e de degradação / Francineide Lopes de Araujo; orientador Roberto Mendonça Faria - versão corrigida -- São Carlos, 2018.

131 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2018.

1. Célula solar orgânica. 2. Efeitos de aditivo. 3. Mobilidade. 4. Fator de redução de recombinação. 5. Degradação. I. Faria, Roberto Mendonça, orient. II. Título.

Aos meus pais Maria e Francisco, meus primeiros
professores, que mesmo sem ter ido à escola,
me direcionaram com sabedoria
pelos caminhos da vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por me guiar, iluminar, me dar tranquilidade e força para seguir em frente com os meus objetivos e não desanimar com as dificuldades.

Aos meus queridos pais Maria e Francisco, que se doou inteiramente à confiança que tem em mim, renunciando às vezes de seus sonhos para que eu pudesse realizar o meu, muito obrigada. A minha irmã Francielle, meu cunhado Kennys, meus amados sobrinhos Victor e Tatiane, obrigada por todo amor e carinho. Vocês são a minha base e fortaleza, amo vocês!

Ao Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria, meus sinceros agradecimentos pelo interesse em me orientar e por todos os ensinamentos para a realização deste trabalho.

A todos os professores que me ensinaram durante todo o meu percurso acadêmico (graduação, mestrado e doutorado). Vocês foram essenciais para que eu pudesse chegar até aqui. Muito obrigada!

Ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos por todo suporte dado a este trabalho.

Ao Marcelo de Assumpção, pelo auxílio na aquisição de imagens de AFM.

As funcionárias da biblioteca do IFSC e aos funcionários da secretária de Pós-Graduação do IFSC por toda ajuda.

Aos técnicos Bertho, Níbio e Ademir, pelo apoio técnico e ótimo convívio.

As secretárias Rosângela e Simone, Bruno Bassi e a Débora Balogh por toda ajuda e atenção.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo a Pesquisa de São Paulo (FAPESP) e ao Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO), pelo auxílio financeiro.

A todos os meus colegas e amigos do Grupo de Polímero Bernhard Gross, em especial à Livia, Priscila, Lorena, Daniel, Adriano, Paulo Raymundo, Douglas Correia, Simone Barbosa, Giovanna, Leonardo, Joaquim, Olívia, Josiani, Idomeneu e Renan. Obrigada pelo convívio e amizade.

Aos amigos que conquistei no IFSC, em especial ao Gustavo Targino, Nathalia Aprile, Raphael Caface, Idelma, Edna e Thiago (Bin).

A Mariana Pereira que esteve comigo diariamente ao longo do meu doutorado. Obrigada por todos os momentos vividos e pelo apoio durante esta etapa.

Ao Douglas José Coutinho pela amizade e contribuição para a realização deste trabalho.

As minhas amigas Sabrina Nicoleti e Kelly Tasso. Obrigada pelos bons momentos compartilhados.

Aos meus amigos que conquistei durante a graduação e que ainda permanecem em minha vida, Ludmila Bolina, Kátia Mara e Edward Araújo. Obrigada, por manter nossa amizade ao longo destes anos.

Enfim, a todos que, de alguma forma, direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigada a todos!

RESUMO

ARAÚJO, F. L. **Estudo das propriedades de transporte e recombinação de cargas em células solares orgânicas**: efeitos de aditivo e de degradação. 2018. 131 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

As células solares orgânicas, ou dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs), vêm se consolidando como uma tecnologia promissora para a geração de energia limpa e renovável devido aos progressos observados nos últimos anos em termos de eficiência e, sobretudo, ao seu baixo custo e facilidade de processamento, e à sua adaptabilidade à eletrônica flexível. Entretanto, ainda se faz necessário aumentar sua eficiência, sua estabilidade e seu tempo de vida de operação. Esses desafios só serão superados por meio de uma melhor compreensão dos processos de geração e de recombinação dos portadores fotogerados, e dos fenômenos de transporte eletrônico ao longo do dispositivo, desde a geração dos portadores até sua coleta pelos eletrodos. A perda de propriedades quando em operação sob condições ambientais é outro obstáculo a ser vencido, e para isso, é necessário conhecer as razões que provocam a degradação do dispositivo. Neste contexto, esta tese tem por objetivo o estudo de propriedades fundamentais que governam a geração, recombinação, transporte e coleta de cargas pelos eletrodos de células solares orgânicas com estrutura ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al em diferentes condições de funcionamento. Em específico, em atmosfera inerte de nitrogênio e em atmosfera ambiente. O primeiro passo nesse sentido foi a fabricação e otimização dos dispositivos através de diferentes métodos experimentais. Conseguimos progredir muito na parte de confecção, produzindo células OPVs com eficiência de 7,85 %. Posteriormente, realizamos um estudo comparativo entre dois dispositivos com essa estrutura, sendo a diferença entre eles a adição de um aditivo durante a preparação da camada ativa (PTB7-Th:PC₇₁BM): a molécula de 1,8-diiodooctano (DIO). Os dispositivos foram então caracterizados por técnicas de absorção de UV-Vis e Microscopia de Força Atômica (AFM). Os estudos elétricos dos dispositivos foram realizados por medidas de *J-V* no escuro e sob iluminação (1 sol), em diferentes temperaturas (150 a 300 K). Com o auxílio da equação de Mott-Gurney obtivemos os valores de mobilidade eletrônica (μ) dos portadores de cargas, para diferentes temperaturas, em ajustando-se as curvas de retificação no escuro. Os

ajustes das respostas J - V (fotocorrente) sob iluminação foram ajustadas por uma equação derivada da cinética das taxas de geração e extração, em considerando-se cinética de segunda ordem para a recombinação bimolecular, de onde extraímos a razão μ^2/k (k é o coeficiente de recombinação) também para diferentes temperaturas. Deste estudo, foi possível concluir que o efeito do DIO na morfologia da camada ativa melhora o processo de condução por *hopping* e diminui o coeficiente de recombinação, o que possibilita um melhor desempenho fotovoltaico do dispositivo. Esse estudo permitiu obter o fator de redução (ζ) do coeficiente de recombinação, e sua variação com a temperatura. O nosso último estudo foi investigar os mecanismos de degradação de um dispositivo com DIO exposto em condições ambientais, sobretudo devido à ação do oxigênio. Nesse estudo foram realizadas medidas de Foto-CELIV (Extração da Corrente pelo Aumento Linear da Tensão -CELIV) e os ajustes das curvas de J - V sob iluminação foram feitos pela equação de circuito equivalente de uma célula solar dos quais obteve-se a variação das resistências série e paralelo em função do tempo de exposição ao ambiente.

Palavras-chaves: Célula solar orgânica. Efeitos de aditivo. Mobilidade. Fator de redução de recombinação. Degradação.

ABSTRACT

ARAUJO, F. L. **Study of transport properties and recombination of charges in organic solar cells:** effects of additive and degradation. 2018. 131 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Organic solar cells, or organic photovoltaics devices (OPVs), have been consolidating as a promising technology for the generation of clean and renewable energy due to the progress observed in recent years in terms of efficiency, and above all by its low cost and ease of processing, and their adaptability to flexible electronics. However, it is still required to increase its efficiency, its stability and its operating life. These challenges will only be overcome through a better understanding of the processes of generation and recombination of the photogenerated carriers, and of the phenomena of electronic transport throughout the device, from the generation of the carriers to their collection by the electrodes. The loss of properties when operating under environmental conditions is another obstacle to be overcome, and for this, it is mandatory to well known the reasons of degradation effects. In this context, this thesis aims at the study of fundamental properties that govern the generation, recombination, transport and collection of charges by the electrodes, at different operating conditions, having ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al as structure. Specifically, in an inert atmosphere of nitrogen, and in an ambient atmosphere. The first step in this direction was the manufacturing and optimization of the devices through different experimental methods. We achieved a great of progress in the manufacturing process, producing OPV cells with 7.85% efficiency. Afterward, we performed a comparative study between two devices of this structure, the difference between them being the addition of an additive during the preparation of the active layer (PTB7-Th: PC₇₁BM): the 1,8-diiodooctane (DIO) molecule. The devices were then characterized by UV-Vis absorption techniques and Atomic Force Microscopy (AFM). The electrical studies of the devices were performed by J-V measurements, in the dark and under illumination (1 sol), at different temperatures (150 to 300 K). With the aid of the Mott-Gurney equation we obtained the values of electronic mobility (μ) of the charge carriers, for different temperatures, by adjusting the rectification curves in the dark. The adjustments of the JV responses under illumination were obtained by an equation

that was derived from the kinetics of the generation and extraction rates, considering second-order kinetics for bimolecular recombination. From such fitting, it was extracted the μ^2/k ratio (k is the coefficient of recombination) also for different temperatures. From this study, it was possible to conclude that the effect of DIO on the active layer morphology improves the hopping conduction and decreases the recombination coefficient, leading to a better photovoltaic performance of the device. This study allowed to obtain the reduction factor (ζ) of the recombination coefficient, and its variation with temperature. Our last study was to investigate the mechanisms of degradation of a device with DIO exposed in environmental conditions, mainly due to the action of oxygen. In this study, photo-CELIV (Current Extraction by Linear Increasing Voltage - CELIV).technique was performed and the adjustments of the J-V curves under illumination were made by the equivalent circuit equation of a solar cell, from which the variation of the series and parallel resistances was obtained as a function of the exposure time to the environment.

Keywords: Organic solar cells. Additive effects. Mobility. Recombination reduction factor. Degradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 -	Progresso da eficiência de conversão de energia de todos os dispositivos fotovoltaicos orgânicos.	24
Figura 1.2 -	Esquema de uma célula fotovoltaica de heterojunção de volume (<i>Bulk Heterojunction</i> – BHJ), em que a camada ativa é composta por um filme ultrafino, bifásico e nanoestruturado. A camada ativa, nesse exemplo é composta pelos materiais PTB7-Th e PC ₇₁ BM ambos utilizados neste trabalho, cujas estruturas químicas estão ilustradas.	26
Figura 2.1 -	Alguns polímeros conjugados e derivados de fulereno (moléculas orgânicas pequenas) empregados em células solares orgânicas. Estruturas químicas e abreviaturas de algumas moléculas orgânicas conjugadas. Poli (2-metóxi-5-(2-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno vinileno) MEH-PPV, poli [2-metoxi-5-[(3,7-dimetiloxi) fenilenovinileno]] MDMO-PPV, poli (3-hexiltiofeno) P3HT, poli [4,8-bis[(2-etilhexil)óxi]benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofeno-2,6-diil][3-fluoro-2-[(2-etilhexil)carbonil]tieno [3,4-b] -tiofenodiil] (PTB7), e os derivados de fulereno o [6-6]-fenil-C61-butirato de metila (PC ₆₁ BM) e o [6-6]-fenil-C71-butirato de metila (PC ₇₁ BM). Em cada composto pode-se identificar uma alternância de ligações duplas (π) e simples (σ).	30
Figura 2.2 -	a) Representação dos orbitais sp^2 e p_z , e das ligações π e σ dos átomos de carbono. b) Diagrama dos orbitais moleculares ligantes (σ e π) e dos orbitais moleculares antiligantes (σ^* e π^*). HOMO é o orbital molecular ocupado de mais alta energia e LUMO é o orbital desocupado de mais baixa energia. E_g é energia do <i>gap</i> (ou largura da banda proibida), cujo valor é a diferença de energia dos níveis HOMO e LUMO.	31
Figura 2.3 -	a) Representação de uma cadeia polimérica com diferentes segmentos (comprimentos) de conjugação. b) Esquema do comprimento dos segmentos conjugados do polímero com seus respectivos <i>gap</i> 's de energia.	32
Figura 2.4 -	Tipos de estruturas para a construção de um dispositivo fotovoltaico orgânico; a) estrutura do tipo bicamada e b) estrutura do tipo BHJ (heterojunção de volume). O substrato de vidro é revestido com uma fina camada de ITO (óxido de índio dopado com estanho) atuando como eletrodo transparente, pelo qual o dispositivo é iluminado. Sobre o ITO é depositado uma camada transportadora de buracos (CTB). Acima da CTB é depositado a camada ativa composta em a) dois filmes, um do doador e outro do aceitador de elétrons, respectivamente. b) mistura bifásica do doador e do aceitador de elétrons, e por fim, a última camada é um eletrodo metálico que atua como cátodo.	34

Figura 2.5 -	a) Processos de geração de fotocorrente em células solares orgânicas de heterojunção de volume (BHJ). Etapa 1- geração de éxciton via absorção de fótons pelo polímero; Etapa 2 - difusão de éxcitons em direção a interface doador-aceitador; Etapa 3 - separação de carga (dissociação do éxciton) e geração de portadores de carga livre e Etapa 4 - transporte de carga para cada eletrodo. b) Diagrama simplificado de energia que ilustra o processo de absorção de luz, o posicionamento dos níveis de energia das camadas (doadora e aceitadora), e a coleta de cargas pelos eletrodos. HOMO (orbital molecular ocupado mais alto). LUMO (orbital molecular não ocupado mais baixo).....	36
Figura 2.6 -	Curva de irradiância espectral AM 0 (curva na cor cinza) e AM 1.5 G (curva na cor preta) em função do comprimento de onda.	38
Figura 2.7 -	Ilustração esquemática da dissociação do éxciton na interface doador/aceitador.	40
Figura 2.8 -	Representação esquemática de um OPV por um diodo com resistência em série e em paralela.	43
Figura 2.9 -	Curva J-V realizada em um OPV no escuro (linha sólida na cor preto) e sob iluminação (linha sólida na cor cinza). J_{sc} é a densidade de corrente de curto-circuito. $P_{máxima}$ é a potência máxima gerada pela célula. V_{oc} tensão de circuito aberto.....	45
Figura 3.1 -	Etapas envolvidas no processo de fotolitografia. a) lâmina de vidro contendo uma fina camada de ITO, b) deposição do fotoresiste, c) fixação da máscara de sombra sobre os substratos, d) exposição à luz ultravioleta, e) revelação do fotoresiste, f) corrosão do ITO utilizando uma solução de HCl – 8 Molar e g) remoção do fotoresiste com acetona.	48
Figura 3.2 -	Estrutura química do Poli (3,4-etilenodióxido-tiofeno):poliestireno-sulfonado (PEDOT:PSS).....	49
Figura 3.3 -	Estruturas moleculares, a) polímero absorvedor e doador de elétrons PTB7-Th e b) aceitador de elétrons PC ₇₁ BM.....	51
Figura 3.4–	a) Espectros de absorbância para os filmes de PTB7-Th (linha sólida cinza), PC ₇₁ BM (linha sólida azul) e para a mistura bifásica PTB7-Th:PC ₇₁ BM (linha sólida vermelha). b) Espectros de absorção normalizados para os filmes de PTB7-Th (linha sólida cinza) e para a mistura bifásica PTB7-Th:PC ₇₁ BM (linha sólida vermelha) em função da energia.....	52
Figura 3.5 -	a) Diagrama esquemático de moléculas de PTB7-Th e PC ₇₁ BM agregadas após a formação dos filmes em clorobenzeno sem DIO. b) Diagrama esquemático de moléculas de PTB7-Th e PC ₇₁ BM agregadas após a formação dos filmes em clorobenzeno com DIO.....	53
Figura 3.6 -	Ilustração da estrutura do aditivo 1,8 – diiodooctano (DIO). O DIO cuja fórmula molecular é C ₈ H ₁₆ I ₂ apresenta em sua	

	estrutura principal os átomos de carbono e em suas extremidades os átomos de iodo.	54
Figura 3.7 -	Imagens dos filmes finos de PTB7-Th, PC ₇₁ BM e PTB7-Th:PC ₇₁ BM sobre substratos de quartzo produzidos por <i>spin-coating</i> para as frequências de rotação 500 rpm por 3 minutos e 2000 rpm por 30 segundos.	56
Figura 3.8 -	Arquitetura do tipo BHJ (ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/Ca/Al) dos dispositivos fabricados neste trabalho.	56
Figura 3.9 -	Diagrama dos níveis de energia dos materiais utilizados.	58
Figura 3.10 -	a) Porta amostra para as medidas em temperatura ambiente (300 K). b) Porta amostra utilizado no criostato para medidas realizadas em baixa temperatura.	60
Figura 3.11 -	a) Características da rampa de tensão aplicada e b) resposta típica para a medida de Foto-CELIV.	62
Figura 3.12 -	Esquema do circuito elétrico para as medidas de Foto-Celiv.	63
Figura 4.1 -	a) Curvas <i>J-V</i> no escuro para os dispositivos cujas camadas sem aditivo (curva em laranja), com 3% de DIO (curva em cinza) e com 3% de ODT (curva em verde). b) Curvas <i>J-V</i> dos dispositivos sob iluminação de 1 sol no intervalo de -2 V a 2 V. c) Curva <i>J-V</i> dos dispositivos ampliada (intervalo de V = 0 V a 1,0 V) sob iluminação de 1 sol. d) Parâmetros J_{sc} , V_{oc} , FF e eficiência (PCE) calculados a partir das curvas <i>J-V</i> sob iluminação para cada condição. Os gráficos mostrados nesta figura correspondem aos dispositivos cuja camada ativa foi preparada sem aditivo (0% DIO), 3% de ODT ou 3% DIO. Cada curva <i>J-V</i> (escuro e sob iluminação) é representada pela média entre seis medidas (seis dispositivos diferentes).	67
Figura 4.2 -	Curvas <i>J-V</i> dos dispositivos usando as proporções de volume de 3%, 5% e 7% de DIO. Cada curva <i>J-V</i> (escuro e sob iluminação) é representada pela média entre seis medidas (seis dispositivos diferentes).	69
Figura 4.3 -	a) Espectros de absorbância da camada ativa para os dispositivos com estrutura ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/Ca/Al, variando a espessura da camada ativa (250 a 50 nm). b) Absorção máxima em torno de 705 nm versus a espessura da camada ativa de cada dispositivo.	72
Figura 4.4 -	a) Curvas <i>J-V</i> sob iluminação de 1 sol para os dispositivos com diferentes espessuras de camada ativa. Cada curva <i>J-V</i> é representada pela média de seis dispositivos. b) Parâmetros obtidos pelas curvas <i>J-V</i> sob iluminação, densidade de corrente de curto-circuito J_{sc} (círculos), tensão de circuito aberto V_{oc} (quadrados), fator de preenchimento FF (triângulo invertido) e PCE (triângulo) em função da espessura da camada ativa.	73

Figura 4.5 -	Curvas de J - V sob iluminação para um dispositivo com 3% de DIO (curva em vermelho) e para um dispositivo com 3 % de DIO com lavagem com metanol (curva em cinza). Cada curva J - V é representada pela média de seis dispositivos.....	75
Figura 5.1 -	Curvas J - V para os dispositivos sem e com DIO. (a) Curvas J - V no escuro. (b) Curvas J - V sob iluminação de 1 sol.....	79
Figura 5.2 -	Medidas de J - V no escuro para várias temperaturas a) Curvas de J - V no escuro medidas durante o resfriamento para o dispositivo sem DIO. O inserte superior esquerdo corresponde às medidas de J - V no escuro em 300 K, feita no resfriamento (curva vermelho escuro) e durante o aquecimento (curva preta). b) Curvas de J - V no escuro medidas durante o resfriamento para o dispositivo com 3 % de DIO. O inserte superior esquerdo corresponde às medidas J - V em 300 K, feita no resfriamento (curva vermelho escuro) e durante o aquecimento (curva preta). Temperaturas: 300 K (curva vermelho escuro), 260 K (curva laranja), 220 K (curva amarelo), 170 K (curva verde), 150 K (curva cinza escuro).	80
Figura 5.3 -	Curvas de J - V do dispositivo sob iluminação de 1 sol (AM 1.5G) para várias temperaturas (150 K a 300 K). a) sem DIO e c) com 3 % de DIO. b) e d) Os parâmetros obtidos pelas curvas de J - V sob iluminação em função da temperatura. Densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), o fator de preenchimento ($FF \times 10$), tensão de circuito aberto ($V_{oc}/10$) e a eficiência do dispositivo PCE.	81
Figura 5.4 -	a) Imagens de AFM da morfologia da camada ativa PTB7-Th:PC ₇₁ BM em clorobenzeno sem DIO sob um filme de PEDOT:PSS. b) Imagens de AFM da morfologia da camada ativa PTB7-Th:PC ₇₁ BM em clorobenzeno com 3% de DIO sobre filme de PEDOT:PSS.	83
Figura 5.5 -	Ajustes realizados pela Equação 16 sobre as curvas de J - V no escuro da Figura 5.2, para diferentes temperaturas (300 K - 150 K). (a) sem DIO e (b) com DIO.....	84
Figura 5.6 -	Valores de mobilidade (μ) em função da temperatura obtida dos ajustes mostrados na Fig. 5.5 dos dispositivos sem DIO e com DIO. a) Gráficos de Arrhenius e b) Gráficos de GDM (Modelo de desordem Gaussiana). Círculos azuis: valores de mobilidade obtidos das medidas de Foto-CELIV realizadas a partir de um dispositivo com DIO.	86
Figura 5.7 -	Curvas de fotocorrente($J_{ph}=J_L-J_D$). J_L é a densidade de corrente sob iluminação (AM 1.5G) e J_D é a densidade de corrente no escuro. a) dispositivo sem DIO e b) dispositivo com 3% de DIO. Temperaturas: 300 K (quadrados vermelhos), 260 K (laranja), 220 K (amarelo), 170 K (verde), 150 K (cinza escuro). Linhas sólidas coloridas são os ajustes obtidos pela Equação 17.	88

Figura 5.8 -	Coeficientes de recombinação (k) em função da temperatura, para o dispositivo sem DIO (círculos pretos) e para dispositivo com 3 % de DIO (quadrados vermelhos). O inserte da Figura corresponde aos valores de ζ (fator de redução de recombinação) em função da temperatura, para o dispositivo sem DIO (círculos pretos) e para dispositivo com 3 % de DIO (quadrados vermelhos).	90
Figura 5.9 -	Espectros de absorção normalizados em função da energia (eV) para os filmes de P3HT (curva em vermelha) e PTB7-Th (curva em cinza).	91
Figura 6.1 -	Diagrama esquemático de alguns fatores (umidade, oxigênio e irradiação) que limitam a estabilidade dos OPVs.....	94
Figura 6.2 -	Medidas de J - V no escuro da célula solar orgânica (ITO:PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/Ca/Al) em atmosfera de nitrogênio e variando o tempo de exposição ao ar em um intervalo de 43 horas. a) Em escala semi-logarítmica. b) Em escala linear. O inserte da Figura b) corresponde a uma fotografia do dispositivo após 43 horas de exposição ao ar.	96
Figura 6.3 -	Curvas de J - V sob iluminação de 1 sol (100 mW/cm ²) para um dispositivo exposto ao ar em um intervalo de tempo de 0 a 43 horas.....	97
Figura 6.4 -	Parâmetros obtidos das curvas J - V sob iluminação para diferentes horas de exposição do dispositivo ao ar. a) Densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) em função do tempo de exposição ao ar. b) Tensão de circuito aberto (V_{oc}) em função do tempo de exposição ao ar. c) Fator de preenchimento (FF) em função do tempo de exposição ao ar. d) Eficiência (PCE) em função do tempo de exposição ao ar.....	99
Figura 6.5 -	Circuito equivalente para o dispositivo sob iluminação, composto por um diodo, uma resistência em série (R_s), uma resistência em paralelo (R_p) e uma fonte de corrente.....	100
Figura 6.6 -	Curvas de J - V sob iluminação ajustadas utilizando a Equação 19 do dispositivo exposto ao ar de 0 até 43 horas.....	101
Figura 6.7 -	Valores obtidos dos ajustes das curvas de J - V sob iluminação utilizando a equação 19 para 0 h, 4 h, 7 h, 20 h, 25 h e 43 h de exposição do dispositivo ao ar. a) resistência em série (R_s). b) resistência em paralelo (R_p).	102
Figura 6.8 -	Curvas J - V no escuro medidas com o dispositivo em atmosfera inerte de nitrogênio (0 h), 20 horas e 43 horas em atmosfera ambiente.	104
Figura 6.9 -	Medidas de CELIV e Foto-CELIV em função do tempo da OPV ao ar. a) 0 h (atmosfera de nitrogênio). b) 4 h. c) 7 h. d) 20 h. e) 25 h. f) 43 h. O parâmetro A corresponde a taxa de crescimento da rampa de voltagem.	106

Figura 6.10 -	Ajustes de fotocorrente J_{ph} em função da voltagem para o intervalo de 0 hora até 43 horas do dispositivo em exposição ao ar.	108
Figura 6.11-	a) Parâmetro μ^2/k em função do tempo de exposição do dispositivo à atmosfera ambiente. b) Coeficiente de recombinação k em função do tempo de exposição do dispositivo à atmosfera ambiente.	109
Figura 6.12 -	Fator de redução do coeficiente de recombinação ζ obtido pela equação 21 em função do tempo de exposição do dispositivo ao ar.	110
Figura 6.13 -	Medidas de J - V sob iluminação variando a intensidade do sol (1 sol até 0,1 sol) para o dispositivo exposto à atmosfera de nitrogênio (0 h) e 43 horas exposto à atmosfera ambiente (oxigênio e umidade).	112
Figura 6.14 -	Gráfico em escala logarítmica de J_{sc} em função da intensidade de luz (I_0), para 0 h e 43 h do dispositivo exposto à atmosfera ambiente. O ajuste linear (linha preta) foi realizado para a obtenção do expoente α , cujos valores encontrados estão no canto superior esquerdo.	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1-	Parâmetros de caracterização elétrica J_{sc} , V_{oc} , FF e PCE dos dispositivos cuja camada ativa foi preparada sem aditivo, 3% ODT e 3% DIO obtidos das curvas de J - V sob iluminação de 1 sol (100 mW/cm^2) mostradas na Figura 4.1b. Para cada parâmetro, são apresentados os valores médios e os desvios, estimados a partir de medidas de seis dispositivos.	68
Tabela 4.2 -	Parâmetros de caracterização elétrica J_{sc} , V_{oc} , FF e PCE dos dispositivos cuja camada ativa foi preparada com 3%, 5% e 7% em volume de DIO obtidos das curvas de J - V sob iluminação de 1 sol (100 mW/cm^2) mostradas na Figura 4.2b. Para cada parâmetro, são apresentados os valores médios e os desvios, estimados a partir de medidas de seis dispositivos.	70
Tabela 4.3 -	Espessuras da camada ativa (PTB7-Th:PC ₇₁ BM) utilizado diferentes frequências de rotação.	71
Tabela 5.1 -	Valores de μ , μ^2/k e k_L para os dispositivos PTB7-Th:PC ₇₁ BM sem DIO e com 3% de DIO para diferentes temperaturas.	89
Tabela 6.1 -	Valores obtidos para a mobilidade através das curvas de J - V no escuro, utilizando a Equação de Mott-Gurney (Equação 16).	104
Tabela 6.2 -	Valores obtidos para mobilidade através das medidas de Foto-CELIV	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BDT	Benzoditiofeno
BHJ	<i>Bulk Heterojunction</i>
CT	Estado de Transferência de Carga
HOMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia
ITO	Óxido de Índio dopado com Estanho
LUMO	Orbital molecular desocupado de mais baixa energia
MEH-PPV	Poli[2-metóxi-5-[(2-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno vinileno]]
MDMO-PPV	Poli[2-metoxi-5-[(3,7-dimetiloxi)fenilenovinileno]]
OPV	Célula solar orgânica
PTB7-Th	Poli[4,8-bis(5-(2-etilexil)tiofeno-2-il)benzol[1,2-b;4,5-b']ditiofeno-2,6-diil-alt-(4-(2-etilexil)-3fluorotieno[3,4b]tiofeno)2carboxilato2-6-diil)]
PC ₆₁ BM	[6,6]-fenil-C ₆₁ -ácido butírico-metil ester
PC ₇₁ BM	[6,6]-fenil-C ₇₁ -ácido butírico-metil ester
PCE	<i>Power Conversion Efficiency</i>
PTB7	Poli[4,8-bis[(2-etilhexil)óxi]benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofeno-2,6-diil][3-fluoro-2-[(2-etilhexil) carbonil]tieno[3,4-b]-tiofenodiil]
rr-P3HT	Poli-3-hexiltiofeno regiorregular
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilenodióxido-tiofeno):poliestireno-sulfonado
PEIE	Polietilenimina etoxilada
PV	Tecnologia Fotovoltaica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	29
2.1	Semicondutores orgânicos	29
2.2	Células solares orgânicas.....	33
2.2.1	Funcionamento de uma célula solar orgânica BHJ	35
2.2.1.1	Geração de éxciton via absorção de fótons.....	36
2.2.1.2	Difusão do éxciton	38
2.2.1.3	Dissociação do éxciton	39
2.2.1.4	Geração, transporte, recombinação e coleção de cargas	41
2.3	Funcionamento de uma célula solar orgânica BHJ	43
3	MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1	Materiais	47
3.1.1	Eletrodo transparente e fotolitografia do dispositivo	47
3.1.2	Poli(3,4-etilenodióxido-tiofeno):poliestireno-sulfonado	49
3.1.3	Material semicondutor doador e material semicondutor aceitador	50
3.1.4	Aditivos 1,8-diiodooctano (DIO) e 1- octadecanotiol (ODT).....	52
3.1.5	Eletrodos metálicos	54
3.2	Preparação da solução e deposição dos filmes finos	54
3.3	Fabricação do dispositivo	56
3.3.1	Preparação da solução da camada ativa	56
3.3.2	Deposição dos filmes finos	57
3.3.3	Caracterização dos filmes	59
3.3.3.1	Medida de absorção	59
3.3.3.2	Medida de Microscopia de Força Atômica (AFM).....	59
3.3.3.3	Medida de espessura	59
3.4	Caracterização optoeletrônica dos dispositivos.....	59
3.4.1	Porta amostra	59
3.4.2	Medida de corrente por tensão ($J-V$)	60
3.4.3	Medidas $J-V$ em baixa temperatura.....	61
3.4.4	Técnica de CELIV e Foto-CELIV	61

4	OTIMIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS	65
4.1	Uso de aditivos na solução da camada ativa	66
4.2	Variação da porcentagem de DIO na camada ativa	69
4.3	Variação da espessura da camada ativa	71
4.4	Tratamento da camada ativa pós-aditivo	75
4.5	Conclusão	76
5	ESTUDO DOS FENÔMENOS DE TRANSPORTE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	77
5.1	Resultados e discussão	78
5.1.1	Medidas de corrente por tensão (J - V) no escuro e sob iluminação	78
5.1.2	Mobilidade de carga em função da temperatura	83
5.1.3	Recombinação	87
5.2	Conclusão	92
6	ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DOS DISPOSITIVOS	93
6.1	Caracterização elétrica	95
6.2	Obtenção dos valores de resistência em série e em paralelo usando o modelo de circuito equivalente	100
6.3	Estudo da mobilidade de carga em relação a degradação do OPV	103
6.4	Efeito do oxigênio no coeficiente de recombinação	108
6.5	Conclusão	113
7	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	115
	REFERÊNCIAS	119

1 INTRODUÇÃO

O crescimento permanente da população do planeta associado ao crescente consumo *per capita* de energia impulsiona obrigatoriamente a busca por novas fontes de energia. Uma das questões mais preocupantes desde o crescimento dessa demanda repousa na dificuldade de se encontrar fontes limpas e renováveis em grande escala. Hoje, 79,5 % das fontes de energia usadas pelo homem são oriundas de combustíveis fósseis¹ (petróleo, carvão e gás natural), que são fontes não renováveis de energia, altamente poluentes e são em grande parte responsáveis pela emissão de gases do efeito estufa.² Portanto, em face ao esgotamento e aos impactos ambientais causados por essas fontes de energia tradicionais surge o desafio de encontrar novas fontes de energia, que sejam limpas e renováveis. Neste contexto, a produção de energia elétrica através da tecnologia fotovoltaica (PV), que converte diretamente energia solar em eletricidade, está sendo considerada uma das tecnologias mais viáveis frente à crescente demanda por energia limpa e renovável. A Terra recebe cerca de 1400 W/m^2 de energia solar,³ que torna-se cerca de 5.000 vezes o total de energia elétrica consumida no planeta. Porém, apesar da terra receber essa abundante energia solar, o homem ainda não dispõe de uma tecnologia que torne o uso da energia solar de forma economicamente competitiva. A tecnologia dos dispositivos fotovoltaicos, com o surgimento de novos materiais semicondutores, reabre a possibilidade de em médio prazo adquirir uma tecnologia de alta eficiência de conversão e de baixo custo. A Figura 1.1 mostra um quadro da evolução das eficiências das várias tecnologias de células solares desde o ano de 1975 até hoje.⁴

Até o final do século XX, o desenvolvimento de sistemas solares fotovoltaicos era essencialmente relacionado com os semicondutores inorgânicos, em particular de silício. Apesar da alta eficiência, aproximadamente 26%,⁵ para dispositivos fotovoltaicos de silício cristalino, o custo elevado de fabricação destes dispositivos limita sua comercialização em larga escala. Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs – células solares orgânicas) a base de polímeros semicondutores,⁶⁻⁷ surgem como tecnologia fotovoltaica alternativa e promissora para a geração de energia elétrica limpa, renovável e de baixos custos de fabricação. Além disso, prevê-se que sua produção usará as técnicas de processamentos da eletrônica impressa e *roll-to-roll*, que se encontram ainda em fase de desenvolvimento.⁸⁻⁹ Estes tipos de

processamentos, a base de soluções e em baixa temperatura, além do baixo custo, permitem a confecção dos dispositivos sobre substratos grandes e flexíveis, o que possibilita a sua aplicação em diversas áreas e superfícies. Apesar dessas vantagens existem alguns fatores limitantes que impedem que estas células solares orgânicas tenham sucesso comercial. A eficiência de conversão de energia, dado pelo índice PCE (*Power Conversion Efficiency*), ainda é baixa quando comparada com células solares inorgânicas, e sua durabilidade e estabilidade ainda são insuficientes, já que estes dispositivos quando expostos a atmosfera ambiente sob luz solar sofrem perdas significativas em seu desempenho fotovoltaico.¹⁰⁻¹¹ Entretanto, como podemos ver na Figura 1.1, os dispositivos fotovoltaicos orgânicos nos últimos anos têm mostrado excelente progresso. Sua eficiência de conversão saltou de cerca de 3,5 % em 2001 para valores próximos de 12,6 % em 2018.^{1,5} Esse avanço ocorreu graças a diversos fatores cruciais, incluindo o desenvolvimento de novos materiais,¹² melhoria na morfologia da camada ativa,¹³ estudo sobre os processos físicos envolvidos no funcionamento do dispositivo,¹⁴ estrutura dos dispositivos,¹⁵ entre outros, o que demonstra seu potencial para geração de energia.

Figura 1.1 - Progresso da eficiência de conversão de energia de todos os dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

Fonte: NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY (NREL).¹

Dentre as estruturas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos a que tem mostrado ser a mais promissora é a de heterojunção de volume (*Bulk Heterojunction* - BHJ),¹⁶⁻¹⁷ cuja estrutura é mostrada na Figura 1.2. Os dispositivos do tipo BHJ com camada nanoestruturada ativa formada pelo polímero absorvedor e doador de elétrons P3HT, poli-3-hexiltiofeno regiorregular (rr-P3HT), e a molécula aceitadora de elétrons PCBM ([6,6]-fenil-C₆₁-ácido butírico-metil ester) impulsionaram as pesquisas em dispositivos do tipo BHJ, dando uma contribuição enorme ao desenvolvimento de células solares orgânicas.¹⁸⁻¹⁹ Apesar de uma série de vantagens apresentadas pela estrutura P3HT:PCBM, a limitação da eficiência (~ 4,0 - 5,0 %) obtida pelo rr-P3HT²⁰ e sua resistência ao ataque do oxigênio²¹ diminuiu sua competitividade. No entanto, o surgimento de novos polímeros doadores de elétrons de baixo *gap* eletrônico (em torno de 1,6 eV), baseados em benzoditiofeno (BDT)²² (denominados polímeros PTBs) emergiram como uma das famílias de doadores de elétrons mais atraentes,²³⁻²⁴ devido à alta mobilidade dos portadores intrínsecos, baixo *gap* eletrônico, absorção na região do visível e boa solubilidade. Em particular, os dispositivos baseados no polímero doador de elétrons Poli [4,8-bis(5-(2-etilexil) tiofeno-2-il)benzol[1,2-b;4,5-b']ditio-feno-2,6-diil-alt-(4-(2-etilexil)-3fluorotieno[3,4b]tiofeno)2carboxilato2-6-diil] (PTB7-Th - também chamado por PBDTT-FTTE, PBDTT-EFT e PCE10) em combinação com o derivado do fulereno o [6,6]-fenil-C₇₁-butanoato de metila (PC₇₁BM) ou com outras moléculas aceitadoras tem mostrado serem promissores.²⁵⁻²⁶ Essas novas moléculas renovaram então o entusiasmo por este tipo de dispositivo conversor de energia.

Os dispositivos cuja camada ativa é composta pelo polímero PTB7-Th e pela molécula PC₇₁BM melhoraram a eficiência dos dispositivos do tipo BHJ, alcançando PCE em cerca de 11%²⁷ e, além disso, mostraram-se mais robustos para a degradação quando em contato com o ar.²⁸ O bom desempenho fotovoltaico exibido por tais dispositivos tem impulsionado estudos sobre suas propriedades elétricas relacionadas aos mecanismos de geração, recombinação e transporte (mobilidade eletrônica e tempo de vida dos portadores). No entanto, as causas da degradação que ocorrem nestes dispositivos diminuindo sua durabilidade e sua estabilidade têm sido pouco estudadas, em comparação com os esforços para o aumento da sua eficiência.

Figura 1.2 - Esquema de uma célula fotovoltaica de heterojunção de volume (*Bulk Heterojunction* – BHJ), em que a camada ativa é composta por um filme ultrafino, bifásico e nanoestruturado. A camada ativa, nesse exemplo é composta pelos materiais PTB7-Th e PC₇₁BM ambos utilizados neste trabalho, cujas estruturas químicas estão ilustradas.

Fonte: Elaborada pela autora.

Um dos objetivos deste trabalho foi a fabricação e a otimização de dispositivos com estrutura do tipo BHJ (ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al) usando como polímero absorvedor de luz e doador de elétrons o PTB7-Th e o derivado do fullereno o PC₇₁BM como aceitador de elétrons, cujas estruturas moleculares estão mostradas na Figura 1.2. O material PTB7-Th foi escolhido como polímero absorvedor e doador de elétrons por ter sido pouco estudado e apresentar uma alta performance, em comparação com o rr-P3HT. Embora o grupo de pesquisa possua infraestrutura adequada para a fabricação e caracterização de dispositivos fotovoltaicos, alguns desafios foram encontrados na fabricação do dispositivo utilizando estes materiais. Com isto foi necessário realizar testes de otimização e caracterização e assim encontrar uma melhor condição para se fabricar um dispositivo com boa eficiência. Com este objetivo alcançado, realizamos um estudo sobre a dependência dos parâmetros de caracterização dos OPVs com a temperatura e investigamos quais mudanças ocorrem nas propriedades fundamentais que governam os mecanismos de transporte e recombinação quando é adicionado na solução da camada ativa do dispositivo o aditivo 1,8 diiodooctano (DIO). Por fim, estudamos as possíveis causas que levam a perdas significativas nos parâmetros fundamentais (J_{sc} , FF e *eficiência*) quando o dispositivo é exposto em condições ambientais.

Apresentação da Tese:

Esta tese está organizada da seguinte forma: no Capítulo 2 são apresentadas as características gerais de semicondutores orgânicos, seu uso em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, como também alguns exemplos de moléculas orgânicas doadoras e aceitadoras de elétrons e suas estruturas eletrônicas. Ainda neste capítulo introdutório (Capítulo 2) apresentamos de forma geral os tipos de células solares orgânicas, o princípio de funcionamento de uma célula solar do tipo BHJ, os fenômenos físicos envolvidos durante o seu funcionamento, a análise das propriedades do dispositivo fotovoltaico por meio do modelo de circuito equivalente, e a obtenção dos seus parâmetros através da curva corrente por tensão ($J-V$) sob iluminação. Os materiais utilizados, os métodos de fabricação das células solares, as técnicas experimentais de caracterização juntamente com as descrições das medidas elétricas e optoeletrônicas dos dispositivos são detalhadas no Capítulo 3. No capítulo 4, apresentamos os resultados das caracterizações elétricas para as células solares orgânicas fabricadas a partir de diferentes métodos de preparação da camada ativa. No Capítulo 5, realizamos um estudo comparativo das propriedades de transporte e recombinação de cargas de dois dispositivos, sendo a diferença entre eles a adição de um aditivo durante a preparação da camada ativa (PTB7-Th:PC₇₁BM): a molécula de 1,8-diiodooctano (DIO). O Capítulo 6, apresenta um estudo da degradação de uma célula solar orgânica com estrutura ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th/PC₇₁BM/Ca/Al exposta por 43 horas em atmosfera ambiente. No Capítulo 7, as conclusões são apresentadas juntamente com as algumas sugestões de trabalhos futuros.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo apresenta um sumário sobre moléculas doadoras e aceitadoras de elétrons que compõem uma célula fotovoltaica orgânica e suas estruturas eletrônicas. Descreve, também, de forma breve a estrutura física de uma célula solar, sua interação com o espectro solar, a análise das propriedades da célula por meio do modelo de circuito equivalente, e a obtenção dos seus parâmetros através da curva corrente por tensão (J - V) sob iluminação.

2.1 Semicondutores orgânicos

Polímeros são macromoléculas formadas a partir de várias repetições de unidades estruturais pequenas (unidades monoméricas). As unidades monoméricas são obtidas por meio de reações de polimerização, que através de ligações interatômicas covalentes unem essas unidades, resultando na cadeia polimérica.²⁹

Os polímeros conjugados constituem um grupo especial de materiais poliméricos, com excelentes propriedades optoeletrônicas e alto potencial de aplicação tecnológica, incluindo a promissora área de células solares orgânicas.^{6,7,30} Esses materiais também conhecidos como semicondutores orgânicos, possuem propriedades optoeletrônicas semelhantes às dos semicondutores inorgânicos, entretanto com as características mecânicas e propriedades de processamento comuns de um plástico.³¹ Nas últimas décadas, os polímeros condutores têm sido identificados como uma classe atraente de materiais, e vêm se tornando cada vez mais importantes em diversas áreas de pesquisa, em virtude da facilidade de processabilidade, baixo custo e da ampla aplicação tecnológica.³²

Os semicondutores orgânicos são considerados materiais orgânicos por apresentarem em sua estrutura básica átomos de carbono (C) e de hidrogênio (H). Estes materiais podem ser classificados em moléculas semicondutoras orgânicas pequenas e semicondutores orgânicos poliméricos, ambos apresentam características similares em sua estrutura química. As características eletrônicas de tais materiais resultam da alternância de ligações duplas (π e σ) e simples (σ) entre os átomos da cadeia principal (átomos de carbono). Portanto, a conjugação de um polímero se deve à alternância das ligações em sua cadeia principal. Os elétrons em um sistema conjugado que participam da ligação π são deslocalizados, o que torna

este tipo de ligação a responsável pelas propriedades optoeletrônicas desses materiais. Na Figura 2.1, apresentamos alguns exemplos de polímeros conjugados e moléculas orgânicas conjugadas amplamente utilizadas como materiais na camada ativa de células solares orgânicas, sendo os polímeros (MEH-PPV, MDMO-PPV, P3HT e PTB7) usados como doadores de elétrons e as moléculas orgânicas (PC₆₁BM e PC₇₁BM) como aceitadoras de elétrons.

Figura 2.1 - Alguns polímeros conjugados e derivados de fulereno (moléculas orgânicas pequenas) empregados em células solares orgânicas. Estruturas químicas e abreviaturas de algumas moléculas orgânicas conjugadas. Poli (2-metóxi-5-(2-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno vinileno) MEH-PPV, poli [2-metoxi-5-[(3,7-dimetiloxi) fenilenovinileno]] MDMO-PPV, poli (3-hexiltiofeno) P3HT, poli [4,8-bis[(2-etilhexil)óxi]benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófeno-2,6-diil][3-fluoro-2-[(2-etilhexil)carbonil]tieno [3,4-b] -tiofenodiil] (PTB7), e os derivados de fulereno o [6-6]-fenil-C₆₁-butirato de metila (PC₆₁BM) e o [6-6]-fenil-C₇₁-butirato de metila (PC₇₁BM). Em cada composto pode-se identificar uma alternância de ligações duplas (π) e simples (σ).

Fonte: Elaborada pela autora

A estrutura eletrônica dos semicondutores orgânicos pode ser descrita em termos da sobreposição entre os orbitais p_z adjacentes provenientes da hibridização sp^2 dos átomos de carbono. As ligações simples formadas pelos orbitais sp^2 dão origem às ligações σ , sendo esse tipo de ligação responsável por manter ligados os átomos de carbono da cadeia principal. Já a sobreposição dos orbitais p_z em um

plano perpendicular ao da cadeia polimérica, formam as ligações π . A Figura 2.2a mostra a ligação entre dois átomos de carbono originando as ligações σ e π .

Figura 2.2 - a) Representação dos orbitais sp^2 e p_z , e das ligações π e σ dos átomos de carbono. b) Diagrama dos orbitais moleculares ligantes (σ e π) e dos orbitais moleculares antiligantes (σ^* e π^*). HOMO é o orbital molecular ocupado de mais alta energia e LUMO é o orbital desocupado de mais baixa energia. E_g é energia do *gap* (ou largura da banda proibida), cujo valor é a diferença de energia dos níveis HOMO e LUMO.

Fonte: Adaptada de BRUNING.³³

Os orbitais moleculares são divididos em orbitais ocupados ligantes (σ e π) e orbitais desocupados antiligantes (σ^* e π^*), com uma menor excitação eletrônica para a transição π - π^* . Esses orbitais dão origem aos orbitais moleculares de um polímero conjugado com cadeia muito longa, que na nomenclatura molecular definem o HOMO (orbital molecular ocupado de mais alta energia) e o LUMO (orbital desocupado de mais baixa energia). A Figura 2.2b apresenta o diagrama dos orbitais moleculares ligantes e dos orbitais moleculares antiligantes. A diferença entre o nível HOMO e o nível LUMO das ligações π é chamada energia do *gap* ou lacuna de energia (E_g), que está diretamente relacionada as propriedades semicondutoras dos polímeros conjugados.

A cadeia polimérica de um polímero conjugado é composta por segmentos com diferentes tamanhos de conjugação (Figura 2.3a). Deste modo, a lacuna de energia depende do grau de conjugação de cada segmento (Figura 2.3b).³⁴ Em polímeros conjugados a energia do *gap* está em torno de 1,5 e 3,5 eV,³⁵ que corresponde uma absorção na região visível do espectro eletromagnético. Esta propriedade optoeletrônica atribui um caráter semicondutor ao polímero,³² o que torna estes materiais candidatos promissores para aplicações em dispositivos fotovoltaicos.

Figura 2.3 - a) Representação de uma cadeia polimérica com diferentes segmentos (comprimentos) de conjugação. b) Esquema do comprimento dos segmentos conjugados do polímero com seus respectivos *gap's* de energia.

Fonte: Adaptada de ARAÚJO.³⁶

2.2 Células solares orgânicas

Um dispositivo fotovoltaico é semelhante a um diodo, composto de materiais semicondutores, tais como o silício, polímeros semicondutores, etc., que converte diretamente a luz solar em energia elétrica com base nos princípios do efeito fotovoltaico. O efeito fotovoltaico depende da geração de cargas negativas (elétrons) e positivas (buracos) a partir da absorção de luz, e da coleta das mesmas pelos eletrodos. Em dispositivos fotovoltaicos produzidos a partir de semicondutores inorgânicos, a absorção do fóton produz cargas livres diretamente, enquanto que nos dispositivos fotovoltaicos orgânicos, a absorção do fóton gera éxcitons em forma de um par elétron-buraco fortemente ligado.³⁷

Uma célula solar orgânica (OPV), também chamada de dispositivo fotovoltaico orgânico, é constituída de uma camada ativa colocada entre um eletrodo transparente (ânodo) e um eletrodo metálico (cátodo), com diferentes funções trabalho. A camada ativa de um OPV pode compreender uma ou mais camadas semicondutoras, uma mistura de materiais ou a combinação destas duas estruturas. Os materiais que compõem a camada ativa de um OPV são geralmente um polímero eletrônico e uma molécula orgânica muito eletronegativa.

Os semicondutores orgânicos se mostraram promissores para aplicações em dispositivos fotovoltaicos, em 1986 no trabalho de Tang e colaboradores.³⁸ Tang em seu trabalho, demonstrou a possibilidade de formar um dispositivo de heterojunção composto por duas diferentes camadas semicondutoras orgânicas (Figura 2.4a), uma das quais com forte afinidade para elétrons (aceitadora) e outra com maior afinidade para buracos (doadora), intercaladas entre dois contatos condutores diferentes. Esse primeiro OPV apresentou uma eficiência de conversão de aproximadamente 1%. A eficiência deste tipo de dispositivo (bicamada) foi cerca de dez vezes maior em relação à eficiência de conversão dos primeiros dispositivos fotovoltaicos simples (monocamada) baseados em uma camada de polímero (material ativo) inserida entre dois eletrodos, que apresentavam eficiências em torno de 0,1 %.³⁹⁻⁴⁰

O avanço significativo na eficiência dos OPVs surgiu quando Yu et al.,⁴¹ utilizou como camada ativa uma mistura de dois tipos de materiais (um polímero condutor como doador de elétrons e uma molécula muito eletronegativa como aceitadora de elétrons) formando um filme bifásico nanoestruturado. Este tipo de

estrutura (Figura 2.4b), chamada de heterojunção de volume (*Bulk Heterojunction* - BHJ) facilitou o processo de difusão dos éxcitons até a interface doador-aceitador, melhorando drasticamente o desempenho fotovoltaico do dispositivo. Esta mistura bifásica tem permanecido a estrutura de camada ativa predominante na pesquisa em OPV.

Figura 2.4 - Tipos de estruturas para a construção de um dispositivo fotovoltaico orgânico; a) estrutura do tipo bicamada e b) estrutura do tipo BHJ (heterojunção de volume). O substrato de vidro é revestido com uma fina camada de ITO (óxido de índio dopado com estanho) atuando como eletrodo transparente, pelo qual o dispositivo é iluminado. Sobre o ITO é depositado uma camada transportadora de buracos (CTB). Acima da CTB é depositado a camada ativa composta em a) dois filmes, um do doador e outro do aceitador de elétrons, respectivamente. b) mistura bifásica do doador e do aceitador de elétrons, e por fim, a última camada é um eletrodo metálico que atua como cátodo.

Fonte: Elaborada pela autora.

Os primeiros dispositivos BHJ foram fabricados com a mistura do MEH-PPV como doador e com o fulereno C_{60} como aceitador, alcançando eficiência em torno de 2,9 %.⁴¹ Padinger et al.⁴² mostrou um aumento adicional na eficiência de conversão de energia usando uma mistura bifásica composta pelo polímero poli-3-hexiltiofeno regiorregular (rr-P3HT), em conjunto com o PCBM ([6,6]-fenil- C_{61} -ácido butírico-metil ester). Para este tipo de camada ativa (P3HT:PCBM), Padinger demonstrou que o recozimento/tratamento térmico acima da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero aumentou a eficiência de 0,4 % para 3,5 %. Os dispositivos P3HT:PCBM foram amplamente investigados e contribuíram para o grande progresso da eletrônica orgânica na área dos OPVs.⁴³⁻⁴⁴

Durante as últimas décadas, a eficiência de conversão de energia para o dispositivo do tipo BHJ ultrapassou os 10%, em dispositivos contendo a mistura bifásica de um copolímero de baixo *gap* de energia o politieno [3,4-b]-tiofeno-co-

benzoditiofeno (PTB7), e um derivado de fulereno o [6,6]-fenil-C₇₁-ácido butírico-metil ester (PC₇₁BM).⁴⁵ Atualmente os OPVs alcançaram eficiência em torno de 12,6 %, ⁵ em consequência da síntese de novos materiais doadores e aceitadores, melhoras significativas na morfologia da mistura bifásica, como também um melhor entendimento dos mecanismos físicos envolvidos no funcionamento do dispositivo.

2.2.1 Funcionamento de uma célula solar orgânica BHJ

A Figura 2.5a mostra esquematicamente os processos fundamentais de geração de fotocorrente em uma célula solar orgânica do tipo BHJ. Os mesmos mecanismos são descritos em um diagrama simplificado de energia na Figura 2.5b. A luz solar incide na célula fotovoltaica através de um eletrodo condutor e transparente. Essa luz chega aos materiais da camada fotoativa e é absorvida pelo material absorvedor, em geral um polímero. Assim que um fóton é absorvido pelo polímero (doador de elétrons), um elétron é promovido do nível HOMO (orbital molecular ocupado mais alto) para o nível LUMO (orbital molecular não ocupado mais baixo), criando um par elétron-buraco chamado de éxciton (Etapa 1). Este éxciton pode se difundir dentro dos domínios do polímero (Etapa 2) até encontrar a interface entre o polímero e o outro material da camada ativa, em geral uma molécula baseada em fulereno, que atua como aceitadora de elétrons. Este processo é seguido da dissociação do éxciton (Etapa 3) e formação de um estado ligado denominado “Estado de Transferência de Carga” (CT). Devido ao campo elétrico interno existente entre os contatos ocorre a dissociação do estado CT e as cargas livres são então arrastadas até os eletrodos (Etapa 4). Por fim, os portadores de cargas livres são finalmente coletados pelos respectivos eletrodos, e o processo de conversão de luz solar em eletricidade se completa, resultando em uma fotocorrente. A seguir cada um desses processos será descrito de forma detalhada.

Figura 2.5 - a) Processos de geração de fotocorrente em células solares orgânicas de heterojunção de volume (BHJ). Etapa 1- geração de éxciton via absorção de fótons pelo polímero; Etapa 2 - difusão de éxcitons em direção a interface doador-aceitador; Etapa 3 - separação de carga (dissociação do éxciton) e geração de portadores de carga livre e Etapa 4 - transporte de carga para cada eletrodo. b) Diagrama simplificado de energia que ilustra o processo de absorção de luz, o posicionamento dos níveis de energia das camadas (doadora e aceitadora), e a coleta de cargas pelos eletrodos. HOMO (orbital molecular ocupado mais alto). LUMO (orbital molecular não ocupado mais baixo)

Fonte: Adaptada de LEE.⁴⁶

2.2.1.1 Geração de éxciton via absorção de fótons

A absorção de luz em um dispositivo fotovoltaico BHJ ocorre na camada ativa bifásica doador/aceitador (D/A), sendo a maior parte da luz solar absorvida pelo polímero. Vale ressaltar que o material aceitador (por exemplo, fullereno) pode absorver a luz, porém a geração de éxciton é muito menor em comparação com os

éxcitons gerados no polímero. Devido ao alto coeficiente de absorção^{34,47} (10^5 cm^{-1}) que os polímeros conjugados apresentam, estes materiais permitem a utilização de camadas ativas ultrafinas, que são suficientes para absorver a luz incidente. No caso do dispositivo contendo um filme bifásico dos materiais P3HT:PCBM, com espessura em torno de 240 nm, a eficiência de absorção está próxima de 100 %.⁴⁸ Entretanto, a absorção de fótons pela camada ativa é limitada pela diferença entre os níveis HOMO e LUMO, ou seja, pelo *gap* de energia (E_g) do polímero semiconductor, de tal forma que somente fótons com energia maior do que E_g podem ser absorvidos. Portanto, quanto menor o valor de E_g , maior será a absorção de luz pela camada ativa do OPV. Como já mencionado, o valor de E_g dos semicondutores orgânicos está em torno de 1,5 e 3,5 eV, valor este que depende da estrutura do polímero ou da molécula.

Outro fator que determina a eficiência da absorção de luz é a sobreposição entre o espectro de absorção dos materiais que compõem a camada ativa e o espectro de radiação solar; em outras palavras, o espectro de absorção da camada ativa deve ser o mais amplo possível dentro da região do espectro de radiação solar. O espectro de emissão solar abrange as faixas de comprimento de onda do ultravioleta ao infravermelho (300 e 2000 nm), sendo que apenas 30 % da luz incidente está na faixa do visível, enquanto mais de 50 % está na faixa do infravermelho. Os fótons na região do UV e Visível possuem energia suficiente para geração de cargas nos semicondutores orgânicos. A Figura 2.6 apresenta os espectros AM 0 e AM 1.5 G. O espectro de radiação fora da atmosfera terrestre é dado pelo espectro AM 0 (curva cinza). O espectro da luz solar quando atinge a superfície com um ângulo de incidência igual a $48,2^\circ$ em relação à incidência direta é dado pelo espectro AM 1.5 G (curva preta). O espectro AM 1.5 G é adotado como espectro padrão para caracterização de dispositivos fotovoltaicos⁴⁹ e corresponde a uma intensidade de 100 mW/cm^2 .

Quando um fóton é absorvido pela camada ativa um elétron é excitado do estado fundamental (HOMO) para um dos estados excitados (LUMO) do polímero (Etapa 1 da Figura 2.5a), formando um éxciton (par elétron-buraco). Devido ao fato dos semicondutores orgânicos apresentarem baixa constante dielétrica ($\epsilon^{org} \approx 3 - 4$),⁵⁰ a energia de ligação do éxciton é elevada (entre 0,5 e 1,0 eV),⁵¹ e por este

motivo esses éxcitons são denominados de éxciton de Frenkel. A interação de Coulomb entre o elétron e o buraco é descrita pela Equação (1):

$$F = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} \quad (1)$$

onde, F é a força de Coulomb, e é a carga elementar, ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo, ϵ é a constante dielétrica relativa do material e r é a distância entre o elétron e o buraco.

Figura 2.6 - Curva de irradiância espectral AM 0 (curva na cor cinza) e AM 1.5 G (curva na cor preta) em função do comprimento de onda.

Fonte: Elaborada pela autora.

2.2.1.2 Difusão do éxciton

Para que os éxcitons fotogerados no polímero sejam dissociados (separados em cargas negativas e positivas), é necessário que eles se difundam (Etapa 2 da Figura 2.5a) entre os domínios poliméricos até encontrar a interface doador-aceitador (D/A). Em média, o comprimento de difusão do éxciton (L_D) na maioria dos semicondutores orgânicos é da ordem de 10-20 nm.³⁵ Isso significa que as faces doadoras e aceitadoras devem estar próximas o suficiente para que os éxcitons

atinjam a interface D/A. Se os éxcitons forem gerados em um domínio polimérico com dimensões características muito maiores que 10-20 nm a chance de decaírem é alta. O tempo de vida do éxciton (τ_0) é baixo, tipicamente inferior a 1 ns.⁵² O comprimento de difusão (L_D) e o tempo de vida do éxciton estão relacionados de acordo com a Equação (2),³⁵

$$L_D = \sqrt{D\tau_0} \quad (2)$$

onde D é o coeficiente de difusão e τ_0 é o tempo de vida do éxciton.

Por esta razão, os dispositivos fotovoltaicos do tipo BHJ mostraram serem promissores, devido a sua camada ativa bifásica ter uma área interfacial maior, em relação a outras arquiteturas. Entretanto, ainda se busca melhorias na morfologia nanoestruturada destes dispositivos, seja através do uso de aditivos, modificações na estrutura química dos materiais, tratamento térmico dos filmes, entre outras possibilidades.⁵³⁻⁵⁶ Através destes processos de melhoria, pode ocorrer um aumento na eficiência do mecanismo de difusão do éxciton até a interface doador/aceitador(D/A) e uma diminuição na probabilidade de recombinação de carga durante o transporte e coleção das cargas pelos eletrodos.

2.2.1.3 Dissociação do éxciton

O éxciton ao encontrar a interface D/A por meio do processo de difusão, dissocia-se em um par elétron-buraco (Etapa 3 da Figura 2.5a), e permanece ligado por interação Coulombiana, seguido da formação de um estado ligado denominado “Estado de Transferência de Carga” (CT), cuja energia de ligação do éxciton CT (E_B^{CT}) é em torno de 0,1 eV a 0,5 eV.⁵⁷ No estado CT a carga positiva é localizada no doador e a carga negativa no aceitador (Figura 2.7). Este mecanismo somente ocorre se a energia de ligação do éxciton singleto (E_B^{exc}) for superior ao processo de transferência de carga.⁵⁸

Para que o processo de dissociação do éxciton ocorra de maneira eficiente, é necessário que o deslocamento entre os níveis LUMO dos dois materiais orgânicos que compõem a camada ativa seja favorável. Por este motivo, antes de se fabricar um dispositivo fotovoltaico orgânico é importante analisarmos o diagrama de níveis de energia dos materiais candidatos à compor as camadas do dispositivo. Portanto,

é crucial sintetizar polímeros com níveis de energia que se alinham com o LUMO de um material aceitador de elétrons, afim de minimizar a diferença dos níveis LUMO entre estes materiais para manter uma força motriz suficiente para a geração de carga, aumentando desta forma a fotovoltagem nestes dispositivos fotovoltaicos.⁵⁹

Figura 2.7 - Ilustração esquemática da dissociação do éxciton na interface doador/aceitador.
Fonte: Adaptada de GAO et al.⁵⁸

A eficiência de dissociação (η_{diss}) em um OPV é definida pela probabilidade de dissociação dos CTs fornecido pelo fator de dissociação $P(F)$. Esta probabilidade é descrita quantitativamente por Braun e Onsager,⁶⁰⁻⁶¹ dada por:

$$P(F) = \frac{k(F)}{k_d(F) + k_{de}} \quad (3)$$

onde k_d é a taxa de dissociação, k_{de} é a taxa de decaimento dos portadores de carga livres para o estado fundamental ($k_{de} = \tau^{-1}$), e F é o campo elétrico. Além disso, k_d depende da mobilidade (μ), da distância do elétron e do buraco (r), e da respectiva energia de ligação de Coulomb (E_B).^{50,61} A taxa de dissociação dependente do campo $k_d(F)$ é dada por:

$$k_d(F) = \frac{3R}{4\pi l^3} e^{\left(\frac{E_B}{k_B T}\right)} \left(1 + b + \frac{b^2}{3} + \frac{b^3}{18} + \dots\right) \quad (4)$$

onde, R é o fator de recombinação, kT é a energia térmica, e $b=q^3F/(\delta\pi\epsilon k_B^2T^2)$. Nestas expressões, q é a carga elementar, e ϵ é a constante dielétrica relativa do material. O modelo de Braun-Onsager é comumente utilizado para descrever os processos de dissociação dos portadores de carga em OPVs.^{62–65}

2.2.1.4 Geração, transporte, recombinação e coleção de cargas

Após a separação do éxciton CT, ocorre a formação de dois portadores livres, um positivo (buraco) e um negativo (elétron), também chamados de polarons. Estas cargas são transportadas para os respectivos eletrodos em consequência de um campo elétrico interno. Esse campo interno é devido à tensão (*built-in voltage* – V_{bi}) que existe naturalmente entre os eletrodos, a qual é oriunda das diferenças de estrutura eletrônica dos componentes (funções trabalho dos eletrodos e HOMO-LUMO das moléculas). Durante o transporte, os elétrons se deslocam através da fase aceitadora da camada fotoativa até o cátodo, e os buracos através de sua fase doadora até o ânodo (Etapa 4 - Figura 2.5), contribuindo para a geração de fotocorrente na OPV. A eficiência de coleção de carga (η_{col}) pelos eletrodos depende da razão entre a espessura L da camada ativa e o comprimento médio de deslocamento dos portadores w dado por:

$$w=\mu\tau E \quad (5)$$

onde μ é a mobilidade dos portadores de carga, τ é o tempo de vida do portador de carga e E é o campo elétrico.

No decorrer dos processos de difusão do éxciton e criação do estado CT, como também após a dissociação do éxciton é possível que exista a recombinação de um par elétron-buraco. O efeito mais prejudicial da recombinação de pares ocorre durante o transporte dos portadores em direção aos eletrodos, fator este que limita a fotocorrente e consequentemente reduz a eficiência dos OPVs. Uma vez que a recombinação ocorre entre as cargas criadas a partir do mesmo éxciton de origem, esse mecanismo é denominado recombinação monomolecular, conhecida também como recombinação geminada. Um outro tipo de recombinação predominante em OPVs é denominada recombinação bimolecular, conhecida também como recombinação não - geminada. A recombinação bimolecular ocorre durante o transporte das cargas geradas provenientes de um precursor diferente, ou seja,

geradas a partir de diferentes éxcitons. Este é o principal mecanismo de perda que limita a fotocorrente,⁶⁶ e deve ser evitado durante o funcionamento de um OPV para se ter uma boa eficiência de conversão de energia. Na literatura existem várias discussões sobre os mecanismos de recombinação em OPVs, porém ainda não existe um entendimento claro de tal fenômeno.⁶⁷⁻⁷⁰

Em 1903 Paul Langevin desenvolveu um modelo para a recombinação bimolecular.⁷¹ Originalmente, este modelo refere-se à recombinação de dois íons carregados em um reservatório, cujo mecanismo ocorre somente se dois íons de cargas opostas se aproximarem à uma distância menor do raio de captura de Coulomb (R_c), ou seja, distância na qual a interação de Coulomb entre o elétron e o buraco é igual à energia térmica presente. O raio de captura de Coulomb é dado por,

$$R_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T} \quad (6)$$

A taxa de recombinação dada pela teoria de Langevin é expressa por:

$$R_L = k_L(np - n_i^2) = k_L np \quad (7)$$

onde, n é a densidade de elétrons, p é a densidade de buracos, n_i é a densidade de carga intrínseca, e k_L é o coeficiente de recombinação de Langevin dado por:

$$k_L = \frac{e}{\epsilon\epsilon_0} (\mu_n + \mu_p) \quad (8)$$

onde μ_n é a mobilidade do elétron, μ_p é a mobilidade do buraco, e é a carga elementar, ϵ_0 é a constante de permissividade do vácuo, e ϵ é a constante dielétrica relativa do material.

Em 1992, um estudo realizado por Tyutnev e colaboradores, sobre a condutividade induzida pela radiação (RCI) em polímeros isolantes deu o primeiro indício de que para sistemas desordenados o coeficiente de Langevin (k_L) em uma cinética de segunda ordem deveria ser corrigido.⁷² Com isso, em 2005 Österbacka et al.⁷³ mostraram que para a camada ativa bifásica P3HT:PCBM de um OPV, um fator

de redução no coeficiente de Langevin, definido como $\zeta = k/k_L$ deve ser introduzido.⁷³⁻⁷⁴

2.3 Funcionamento de uma célula solar orgânica BHJ

As medidas de corrente por tensão (J - V) no escuro são os primeiros passos para uma caracterização elétrica de um dispositivo fotovoltaico. Pode-se observar experimentalmente que uma célula solar orgânica no escuro apresenta uma característica de J - V semelhante a de um diodo. O mesmo comportamento pode ser previsto através de uma inspeção qualitativa do comportamento dos níveis de energia para diferentes situações de polarização externa. Entretanto, de forma geral o diodo que representa um OPV não é ideal e ainda apresenta característica de um diodo com resistência em série e em paralelo, ver Figura 2.8.

Figura 2.8 - Representação esquemática de um OPV por um diodo com resistência em série e em paralelo.
Fonte: Elaborada pela autora.

Nesta situação os dados experimentais podem ser ajustados por uma equação transcendental (Equação 9),

$$I = I_0 \left(\exp \frac{e(V - R_s I)}{n k_B T} - 1 \right) + \frac{V - R_s I}{R_p} \quad (9)$$

onde I é a corrente, e é a carga eletrônica, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e V é a voltagem. Esta equação pode ser resolvida numericamente para obter parâmetros como resistência em série (R_s) e em paralelo (R_p), fator de idealidade (n) e corrente de saturação I_0 no modo reverso.

Sob iluminação a fotocorrente (J_{ph}) gerada pela incidência de luz é superposta a corrente no escuro J_D , neste caso podemos escrever que $J_{ph} = J_L - J_D$. A fotocorrente gerada resulta da absorção α que depende do comprimento de onda λ , do espectro solar ou do simulador com espectro AM1.5 G (Figura 2.6) e da energia do fóton em cada comprimento de onda, que pode ser expressa por:

$$J_{ph} = e \int_0^{\infty} \alpha(\lambda) \frac{\Gamma(\lambda)\lambda}{hc} d\lambda \quad (10)$$

onde $\Gamma(\lambda)$ é o espectro solar ou do simulador AM1.5G.

Outro parâmetro importante necessário para avaliar o desempenho de uma célula solar é a tensão de circuito aberto, dado por:

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{e} \ln \left[\left(\frac{J}{J_0} \right) + 1 \right] \quad (11)$$

onde J é a corrente do diodo e J_0 é a corrente de saturação no modo reverso.

A Figura 2.9 mostra a resposta elétrica de um dispositivo fotovoltaico no escuro (curva preta) e sob iluminação (curva cinza). Os pontos pretos em destaques correspondem aos parâmetros obtidos da curva J - V , como a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), o potencial de circuito aberto (V_{oc}) e ponto de máxima potência. O ponto onde ocorre a máxima potência é dada pelo produto de $J_{pmáx}$ e $V_{pmáx}$ desse ponto extrai-se o fator de preenchimento FF dado por:

$$FF = \frac{J_{P_{máx}} \cdot V_{P_{máx}}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (12)$$

A eficiência de conversão de energia externa (η) do dispositivo é dada pela relação entre a potência elétrica de saída e a potência do feixe de luz incidente. Em termos dos parâmetros obtidos na curva J - V sob iluminação η pode ser calculada pela expressão:

$$\eta = \frac{FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_i} \quad (13)$$

onde P_i é potência de incidência da luz dada em termos de mW/cm^2 , que para 1 sol corresponde a $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

Figura 2.9 - Curva J-V realizada em um OPV no escuro (linha sólida na cor preto) e sob iluminação (linha sólida na cor cinza). J_{sc} é a densidade de corrente de curto-circuito. $P_{máxima}$ é a potência máxima gerada pela célula. V_{oc} tensão de circuito aberto.

Fonte: Elaborada pela autora

No caso particular de um dispositivo fotovoltaico orgânico BHJ a eficiência quântica interna η é determinada por uma sequência de fenômenos:

$$\eta = \eta_{abs} \times \eta_{dif} \times \eta_{diss} \times \eta_{trans} \times \eta_{col} \quad (14)$$

sendo, η_{abs} é a eficiência de geração de éxcitons por absorção de fótons, η_{dif} é a eficiência de difusão dos éxcitons até a interface doador/aceitador, η_{diss} é a eficiência de geração de portadores de cargas livres oriundos da dissociação dos estados CTs, η_{trans} é a eficiência de transporte de carga, e η_{col} é a eficiência de extração de carga pelos eletrodos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo apresentamos os materiais e as etapas de fabricação das células solares, e as técnicas experimentais de caracterização e de medidas elétricas e optoeletrônicas dos dispositivos usadas para estudar os processos de transporte eletrônico dos dispositivos fabricados.

3.1 Materiais

Nesse item são descritos os materiais usados em cada camada do dispositivo, ou seja, dos eletrodos, da camada transportadora de buracos e, principalmente da camada ativa. Como já mencionado no capítulo anterior, a camada ativa é formada por um filme bifásico e nanoestrurado contendo o polímero eletrônico como doador de elétrons e um molécula altamente eletronegativa como aceitadora de elétrons. Concomitantemente, são descritas as etapas de construção dos dispositivos.

3.1.1 Eletrodo transparente e fotolitografia do dispositivo

O ITO (ITO – óxido de índio dopado com estanho) é um óxido condutor transparente bastante utilizado em dispositivos optoeletrônicos por apresentar baixa resistividade, alta condutividade (10 a 10^3 S/cm) e excelente transmitância na região visível do espectro eletromagnético. Em dispositivos fotovoltaicos orgânicos este material é utilizado como eletrodo transparente, o que permite que a luz incidente alcance a camada ativa e possibilita a geração de éxcitons, como também exerce o papel de injetor de portadores de carga positiva (buracos). Os dispositivos deste trabalho foram fabricados sobre lâminas de vidro contendo uma fina camada de ITO revestido com uma resistência de folha entre 8 e 12 Ω /sq, função trabalho $\Phi = 4,8$ eV e uma espessura de aproximadamente 120 nm, este material foi adquirido da empresa *Delta Technologies*.

Figura 3.1 - Etapas envolvidas no processo de fotolitografia. a) lâmina de vidro contendo uma fina camada de ITO, b) deposição do fotoresiste, c) fixação da máscara de sombra sobre os substratos, d) exposição à luz ultravioleta, e) revelação do fotoresiste, f) corrosão do ITO utilizando uma solução de HCl – 8 Molar e g) remoção do fotoresiste com acetona.

Fonte: Elaborada pela autora.

Neste trabalho, para a delimitação da área condutora dos substratos de ITO utilizamos o processo de fotolitografia. Para realizar o processo de fotolitografia empregamos os seguintes materiais: um fotoresiste AZ1512 e um revelador AZ300MIF, ambos adquiridos da empresa *AZ electronic materials*, uma máscara de sombra, uma lâmpada ultravioleta, ácido clorídrico (HCl – 8 Molar) e acetona. Os substratos de ITO foram inicialmente cortados com as dimensões de 15 mm x 21 mm e em seguida foi feita uma pré-limpeza dos substratos em agitação ultrassônica em solução de Extran a 60 °C por aproximadamente 15 minutos. Posteriormente, os substratos foram submersos em água ultrapura (Milli-Q), acetona e álcool isopropílico subsequentemente, por 10 minutos cada. Por último, os substratos Vidro/ITO (Figura 3.1a) foram enxaguados com água ultrapura e secos utilizando o fluxo de nitrogênio. Após a limpeza dos substratos se iniciou o procedimento de decapagem do ITO. As etapas a seguir descrevem o procedimento para decapagem do ITO: i) para deposição do fotoresiste utilizamos a técnica de *spin-coating* a 2000 rpm durante 60 segundos, Figura 3.1b; ii) para melhorar a aderência do fotoresiste

ao ITO realizamos um tratamento térmico à temperatura de aproximadamente 120 °C durante 3 minutos; com isso foi possível remover totalmente o solvente, garantindo uma boa adesão do fotoresiste ao substrato; iii) após o tratamento térmico, para que cada substrato contenha seis dispositivos individuais para teste, com área ativa de 4,5 mm², utilizamos uma máscara de sombra sobre o substrato (Figura 3.1c) e as amostras foram expostas à luz ultravioleta durante 2 minutos (Figura 3.1d); iv) os substratos foram submersos no revelador para remover o fotoresiste da região onde houve exposição à luz (Figura 3.1e); v) os substratos foram enxaguados com água ultrapura e submersos em uma solução de ácido clorídrico (HCl - 8 Molar) para a remoção do ITO através do processo de corrosão (Figura 3.1f); vi) posteriormente os substratos são enxaguados com água ultra pura até que todo excesso de HCl seja removido; vii) para remoção do restante do fotoresiste os substratos são submersos em acetona por 1 min (Figura 3.1g). Após todas essas etapas uma nova limpeza foi realizada, seguindo os mesmos procedimentos de limpeza descritos anteriormente. A Figura 3.1 ilustra todo processo de fotolitografia do ITO.

3.1.2 Poli(3,4-etilenodióxido-tiofeno):poliestireno-sulfonado

A camada transportadora de buracos utilizada foi uma blenda contendo o Poli (3,4-etilenodióxido-tiofeno):poliestireno-sulfonado (PEDOT:PSS). A Figura 3.2 apresenta a estrutura química do PEDOT:PSS.

Figura 3.2 - Estrutura química do Poli (3,4-etilenodióxido-tiofeno):poliestireno-sulfonado (PEDOT:PSS).

Fonte: Elaborada pela autora.

O PEDOT:PSS foi escolhido como camada interfacial entre o ITO e a camada ativa do dispositivo por reduzir a barreira entre estas camadas,⁷⁵ permitindo que a coleta de portadores ocorra de forma favorável. Além disso, o PEDOT:PSS foi empregado com o objetivo de aumentar a regularidade da superfície do ITO e assim melhorar o contato ITO/material orgânico. A solução de PEDOT:PSS dispersa em água foi adquirida da Baytron.

3.1.3 Material semicondutor doador e material semicondutor aceitador

A camada ativa dos dispositivos fabricados neste trabalho é do tipo heterojunção de volume (BHJ), que consiste em um filme bifásico nanoestruturado combinado de um polímero semicondutor (absorvedor de luz e doador de elétrons) com uma molécula semicondutora bastante eletronegativa (aceitadora de elétrons). Para a camada ativa dos dispositivos utilizamos como material absorvedor de luz e doador de elétrons o polímero semicondutor comercial Poli[4,8-bis(5-(2-etilexil)tiofeno-2-il)benzol[1,2-b;4,5-b']ditio-feno-2,6-diil-alt-(4-(2-etilexil)-3fluorotieno [3,4b]tiofeno)2carboxilato2-6-diil)] (PTB7-Th ou PBDTT-FTTE) adquirido da empresa *Solarmer Energy*, cuja massa molar foi de $M_n > 25.000 \text{ g.mol}^{-1}$. Utilizamos o derivado do fulereno o [6,6]-fenil- C_{71} -ácido butírico-metil ester (PC₇₁BM) como aceitador de elétrons para compor a estrutura bifásica. A massa molar do PC₇₁BM foi de $1031,98 \text{ g.mol}^{-1}$. Este material cujo nome comercial é ADS71BFB foi comprado da companhia canadense *American Dye Source* (ADS), Inc.. As estruturas moleculares do PTB7-Th e do PC₇₁BM estão apresentadas na Figura 3.3.

O polímero PTB7-Th e o derivado de fulereno PC₇₁BM foram escolhidos para compor a camada ativa dos dispositivos fotovoltaicos por apresentarem ampla absorção na região do visível (parte da região de absorção do espectro solar). A Figura 3.4a apresenta os espectros de absorbância em função do comprimento de onda (λ) de filmes finos de PTB7-Th, PC₇₁BM e da mistura bifásica de PTB7-Th:PC₇₁BM. E a Figura 3.4b os espectros de absorbância em função da energia (eV) de filmes finos de PTB7-Th e da mistura bifásica de PTB7-Th:PC₇₁BM.

Figura 3.3 - Estruturas moleculares, a) polímero absorvedor e doador de elétrons PTB7-Th e b) aceitador de elétrons PC₇₁BM.

Fonte: Elaborada pela autora.

Como pode ser visto na Figura 3.4a, o espectro de absorbância do filme de PTB7-Th (linha sólida cinza) apresenta uma ampla absorção na região do visível (entre 500 e 785 nm) que corresponde uma largura de banda proibida de $E_g = 1,58$ eV. A absorção do filme de PTB7-Th se inicia a 785 nm com duas bandas principais de absorção localizados em 705 e 645 nm, atribuídas à transição $\pi-\pi^*$ e uma absorção relativamente fraca abaixo de 600 nm. Para o filme de PC₇₁BM (linha sólida azul) existem duas bandas de absorção aparente em torno de 375 nm e 480 nm, esta propriedade óptica amplia a faixa de absorção de luz⁷⁶ para a blenda PTB7-Th:PC₇₁BM, o que favorece uma boa região de absorção, como pode ser visto no espectro de absorção de linha sólida vermelha. Por último, nota-se que o espectro de absorção normalizado (Figura 3.4b) da mistura bifásica PTB7-Th:PC₇₁BM apresenta um pequeno deslocamento para região do vermelho quando comparada com o filme puro de PTB7-Th. Deste modo, vemos que a mistura bifásica PTB7-Th:PC₇₁BM apresenta uma ampla absorção na região do visível, sendo favorável para a obtenção de dispositivos fotovoltaicos orgânicos com bom desempenho.

Figura 3.4— a) Espectros de absorvância para os filmes de PTB7-Th (linha sólida cinza), PC₇₁BM (linha sólida azul) e para a mistura bifásica PTB7-Th:PC₇₁BM (linha sólida vermelha). b) Espectros de absorção normalizados para os filmes de PTB7-Th (linha sólida cinza) e para a mistura bifásica PTB7-Th:PC₇₁BM (linha sólida vermelha) em função da energia.

Fonte: Elaborada pela autora.

3.1.4 Aditivos 1,8 - diiodooctano (DIO) e 1 - octadecanotiol (ODT)

Existem diversos fatores que interferem na morfologia da camada ativa, entre eles podemos citar o tipo de solvente utilizado no preparo da solução, concentração da solução, espessura do filme bifásico que compõe a camada ativa, tratamento térmico, tempo de secagem, temperatura, entre outros.⁷⁷ Uma das maneiras de alterar a morfologia de forma favorável e aumentar o desempenho do dispositivo consiste na utilização de aditivos solventes junto à solução da camada ativa.^{78,79} Um método comum na preparação da camada ativa é a utilização do aditivo solvente DIO (1,8 diiodooctano) na solução da mistura bifásica (polímero/fulereno), para proporcionar uma nanoestrutura favorável, para geração de fotocorrente.⁸⁰⁻⁸¹ Como já mencionado, o DIO é um aditivo amplamente utilizado para melhorar a morfologia da camada ativa das células solares BHJ, especialmente para OPVs com polímero de baixo *gap* eletrônico ($\sim 1,8$ eV).²³ É encontrado na literatura que a adição de DIO 3% v/v melhora significativamente a eficiência do dispositivo.⁸²⁻⁸³ Outros aditivos como o 1,8-dibromooctano, 1,8-dioctanoditol e 1,8-octanoditol são também utilizados para melhorar a eficiência de células solares BHJ.^{79,82,84} A Figura 3.5 apresenta um diagrama esquemático de moléculas de PTB7-Th e PC₇₁BM

agregadas após a formação dos filmes utilizando a técnica de *spin-coating* em clorobenzeno sem DIO (Figura 3.5a) e em clorobenzeno com DIO (Figura 3.5b).

a) Clorobenzeno

b) Clorobenzeno : DIO

Figura 3.5 - a) Diagrama esquemático de moléculas de PTB7-Th e PC₇₁BM agregadas após a formação dos filmes em clorobenzeno sem DIO. b) Diagrama esquemático de moléculas de PTB7-Th e PC₇₁BM agregadas após a formação dos filmes em clorobenzeno com DIO.

Fonte: a) e b) Adaptada de LOU et al.⁷⁸

Na ausência do DIO o tamanho de agregado de PC₇₁BM dificulta o intercalamento do PC₇₁BM dentro das cadeias do PTB7-Th durante o processo de formação do filme, o que leva a formação e segregação de grandes domínios de PC₇₁BM. Por outro lado, a presença do DIO ajuda a dissolver os agregados de PC₇₁BM facilitando a entrada dos agregados menores dentro da cadeia do polímero, como também melhora a cristalinidade do filme polimérico. Isto resulta em uma maior área de contato (interface) entre o polímero absorvedor de luz e o fulereno aceitador de elétrons.⁷⁸⁻⁷⁹ Na literatura, alguns autores mostraram que o filme bifásico (polímero/fulereno) sem a adição de DIO, forma grandes domínios isolados,⁸⁵ e além disso que o DIO pode seletivamente dissolver agregados do PC₇₁BM, permitindo a sua intercalação em domínios do polímero,⁷⁸ otimizando desta forma a interface polímero/fulereno e consequentemente melhorando o desempenho fotovoltaico. Neste trabalho, utilizamos o 1,8 – diiodooctano (DIO) e um outro aditivo 1-octadecanotiol (ODT) na camada ativa bifásica (PTB7-Th:PC₇₁BM). Ambos

aditivos possuem uma pureza de 98% e foram adquiridos da empresa *Sigma-Aldrich*. A Figura 3.6 apresenta a estrutura molecular do DIO.

Figura 3.6 - Ilustração da estrutura do aditivo 1,8 – diiodooctano (DIO). O DIO cuja fórmula molecular é $C_8H_{16}I_2$ apresenta em sua estrutura principal os átomos de carbono e em suas extremidades os átomos de iodo.

Fonte: Elaborada pela autora

3.1.5 Eletrodos metálicos

Para a camada de injeção de portadores de carga negativa (elétrons), os materiais utilizados foram cálcio (Ca) e alumínio (Al), cujas funções trabalho são 2,9 eV e 4,2 eV, respectivamente. Os filmes finos de cálcio e alumínio foram obtidos por meio de evaporação térmica a vácuo em uma evaporadora (modelo MB-Evap) instalada dentro da *glovebox* (modelo LAB master 130 MBraun). A pressão inicial de evaporação utilizada foi no máximo de 1×10^{-6} mbar. Um suporte contendo uma máscara metálica de sombra foi utilizado para definir áreas de interesse para a evaporação. O conjunto amostras, suporte e máscara foi fixado no topo da câmara de evaporação e mantido em rotação durante toda etapa de evaporação. A taxa de evaporação para o cálcio foi de 1,0 A/s e para o alumínio foi de 8 A/s. Foi utilizado uma maior taxa para deposição do alumínio para evitar aquecimento da amostra. A espessura do filme foi monitorada com auxílio de uma micro balança de quartzo e um controlador de deposição. Ao final as espessuras desejadas para o cálcio e alumínio foram 40 nm e 70 nm, respectivamente.

3.2 Preparação da solução e deposição dos filmes finos

Uma característica fundamental para um bom desempenho dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos é uma boa formação morfológica dos filmes que compõem a estrutura do dispositivo, em especial o filme bifásico da camada ativa. Desta forma, antes de iniciar a fabricação do dispositivo foi necessário determinar a melhor

condição de preparação e de deposição da solução da camada ativa, tendo em vista a melhor condição de deposição das outras camadas (PEDOT:PSS, Ca, Al) já estabelecidas em trabalhos anteriores desenvolvido no Grupo de Polímeros.⁸⁶ Para a otimização dos filmes dos materiais utilizados na camada ativa, foram feitos filmes finos de PTB7-Th e PC₇₁BM, como também filmes da mistura bifásica de PTB7-Th:PC₇₁BM. Preparamos três soluções utilizando como solvente o clorobenzeno: i) solução com concentração de 14 mg/mL de PTB7-Th; ii) solução de 21 mg/mL de PC₇₁BM; iii) solução de 35 mg/mL de PTB7-Th:PC₇₁BM em proporção de 1:1,5 em massa. Esta concentração foi escolhida como concentração padrão para a fabricação dos dispositivos. As soluções foram colocadas em agitação a 70 °C por 3 horas. Os filmes foram depositados sobre substrato de quartzo previamente limpos de acordo com a limpeza descrita na seção 3.1.1. A preparação e a deposição das soluções foram feitas dentro da *glovebox* para evitar qualquer tipo de degradação das amostras.

A técnica de *spin-coating* foi empregada para a deposição dos filmes. Escolhemos dois intervalos de frequência de rotação do *spinner* uma baixa rotação (500 rpm por 3 minutos) e uma alta rotação (2000 rpm por 30 segundos), as soluções foram depositadas a temperatura ambiente. Para realizarmos uma comparação da uniformidade dos filmes sobre o substrato registramos as imagens utilizando uma câmera fotográfica. A Figura 3.7 apresenta as imagens dos filmes finos produzidos por *spin-coating* para cada frequência de rotação.

De acordo com as imagens da Figura 3.7, os filmes de PTB7-Th, PC₇₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM, depositados utilizando uma frequência de rotação de 500 rpm por 3 minutos apresentaram aglomerados ao longo do filme, ou seja, não formaram filmes homogêneos. Entretanto, filmes com boa uniformidade foram obtidos com a frequência de rotação de 2000 rpm por 30 segundos. Visando um controle de homogeneidade dos filmes bifásicos utilizados na camada ativa do dispositivo, através dessas caracterizações foi possível observar que uma boa aderência da solução sobre o substrato é obtida a partir de uma deposição empregando uma alta frequência de rotação.

Frequência de rotação	Filmes		
	PTB7-Th	PC ₇₁ BM	PTB7-Th: PC ₇₁ BM
500 rpm / 3 min
2000 rpm / 30 s

Figura 3.7 - Imagens dos filmes finos de PTB7-Th, PC₇₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM sobre substratos de quartzo produzidos por *spin-coating* para as frequências de rotação 500 rpm por 3 minutos e 2000 rpm por 30 segundos.

Fonte: Elaborada pela autora.

3.3 Fabricação do dispositivo

3.3.1 Preparação da solução da camada ativa

Os dispositivos fabricados neste trabalho possui a arquitetura do tipo BHJ, ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al, como mostra a Figura 3.8.

Figura 3.8 - Arquitetura do tipo BHJ (ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al) dos dispositivos fabricados neste trabalho.

Fonte: Elaborada pela autora.

Os materiais PTB7-Th e o PC₇₁BM foram manipulados dentro da *glovebox*, para que os mesmos não tivessem contatos com a atmosfera ambiente e para evitar contato com vapor de água e oxigênio, o nível de cada um destes componentes no interior da *glovebox* é em torno de 5,0 ppm. Para a pesagem dos materiais utilizamos uma microbalança adquirida da *Bel Engineering*. A solução PTB7-Th:PC₇₁BM foi preparada em uma concentração de 35 mg/mL com proporção de 1:1,5 em massa, dissolvida em clorobenzeno. Nesta mesma mistura, para os dispositivos em estudo da seção 4.1 utilizamos os aditivos DIO e ODT em porcentagem de 3% sobre o volume da solução (PTB7-Th:PC₇₁BM em clorobenzeno). Para os resultados da seção 4.2 utilizamos o DIO em porcentagem de volume 3%, 5% e 7%. A quantidade de solução preparada sempre foi entre 0,5 mL a 1,5 mL. Após a pesagem do material o solvente foi adicionado e a solução foi deixada em agitação a 70 °C por 1 hora e 30 minutos com o vidro selado para evitar a evaporação do solvente e mudança da concentração. Após este período a solução foi retirada do aquecimento até que atingisse a temperatura ambiente. Em seguida, na solução foi adicionada a porcentagem de DIO (% v/v) desejada e colocado em agitação a 70 °C por 1 hora. Antes da deposição, a solução foi retirada do aquecimento para que atingisse a temperatura ambiente.

3.3.2 Deposição dos filmes finos

De acordo com a arquitetura do dispositivo o primeiro filme a ser formado sobre o eletrodo transparente (ITO) é o de PEDOT:PSS, como mostra a Figura 3.8. Antes da deposição da solução de PEDOT:PSS foi realizado uma limpeza dos ITOs decapados, conforme procedimento de limpeza descrito na seção 3.1.1. Para uma boa formação do filme de PEDOT:PSS, foi feito um tratamento de superfície do ITO, usando plasma a uma pressão de 201,7 mbar, uma potência de 30 W em atmosfera de oxigênio, durante 5 minutos. Este procedimento proporciona a hidrofilição da superfície, o que possibilita um bom espalhamento da solução de PEDOT:PSS sobre o substrato de ITO. A solução de PEDOT:PSS foi filtrada utilizando um filtro de politetrafluoretileno (PTFE) com tamanho de poro de 0,45 µm. A deposição do PEDOT:PSS foi feita em atmosfera ambiente utilizando a técnica de *spin-coating* na frequência de rotação de 2000 rpm durante 60 segundos, a espessura final dos filmes foi de aproximadamente 30-40 nm. Em seguida, os substratos foram

transferidos para a *glovebox* (adquirida da empresa *Inertec*) e submetidos a um tratamento térmico a 120 °C por 10 minutos. Isto foi feito para melhorar a adesão do filme de PEDOT:PSS ao substrato de ITO.

A camada ativa dos dispositivos foi depositada em diferentes frequências de rotação do *spinner*. Para os resultados das seções 4.1 e 4.2 utilizamos 2000 rpm por 30 segundos, os resultados da seção 4.3 utilizamos diferentes frequências de rotação, sendo uma frequência de rotação mais baixa (500 rpm por 3 minutos) e um intervalo maior de frequência mais alta (2000 a 5000 rpm por 30 segundos), ambos foram feitos com o objetivo de obter diferentes espessuras da camada ativa. Para o dispositivo padrão utilizado para o estudo de interesse desta tese foi definido uma frequência de rotação de 3000 rpm por 30 segundos. Todo processo de deposição da camada ativa foi realizado dentro da *glovebox* com atmosfera controlada de nitrogênio. Em seguida, as amostras foram levadas para a evaporação dos eletrodos metálicos conforme descritos na seção 3.1.4. Ao final da evaporação cada dispositivo conferiu uma área ativa total de 4,5 mm² ao dispositivo.

A Figura 3.9 apresenta o diagrama dos níveis de energia dos materiais utilizados. Este diagrama nos mostra que os materiais escolhidos apresentam um bom alinhamento da função trabalho dos eletrodos com os níveis eletrônicos (HOMO/LUMO) dos materiais da camada ativa. O que nos garante que o processo de conversão de energia pode ocorrer de maneira favorável.

Figura 3.9 - Diagrama dos níveis de energia dos materiais utilizados.
Fonte: Elaborada pela autora.

3.3.3 Caracterização dos filmes

3.3.3.1 Medida de absorção

Para as medidas de absorção óptica dos filmes finos empregamos a técnica de espectroscopia de absorção de UV/vis utilizando um espectrofotômetro da marca Hitachi (modelo U2900), com intervalo entre a região do ultravioleta (UV) até o infravermelho próximo do espectro eletromagnético, de 190 nm a 1100 nm. As medidas foram realizadas em filmes depositados sobre substrato de vidro (dispositivo completo) ou quartzo (somente filme).

3.3.3.2 Medida de Microscopia de Força Atômica (AFM)

As imagens da morfologia do filme bifásico que compõe a camada ativa dos dispositivos foram obtidas utilizando a técnica de Microscopia de Força Atômica (do inglês, *Atomic Force Microscopy* - AFM) – modelo Dimension Icon Instruction, Nanoscope III, da Digital Instruments, utilizando o modo *tapping*.

3.3.3.3 Medida de espessura

As medidas de espessura dos filmes finos da camada ativa foram realizadas através da técnica de perfilometria mecânica utilizando um perfilômetro da Veeco, modelo Dektak II. Esta técnica consiste em medir o perfil de uma sessão que compreende a região de um risco feito manualmente com o auxílio de uma ponta fina. Devido à natureza destrutiva desta técnica todas as medidas foram realizadas após todas as caracterizações optoeletrônicas.

3.4 Caracterização optoeletrônica dos dispositivos

3.4.1 Porta amostra

Para a realização das medidas optoeletrônicas, após a evaporação dos contatos metálicos a amostra contendo seis dispositivos foi transferida para um

porta-amostra. Neste trabalho, utilizamos dois tipos de porta amostras, um para medidas em temperatura ambiente (Figura 3.10a), onde o dispositivo é mantido em atmosfera inerte de nitrogênio (N_2) e outro para medidas realizadas no criostato em baixa temperatura (Figura 3.10b), onde o dispositivo é mantido em vácuo. Cada porta amostra possui uma janela ótica e seis conectores elétricos para que cada dispositivo possa ser acessado individualmente.

Figura 3.10 - a) Porta amostra para as medidas em temperatura ambiente (300 K). b) Porta amostra utilizado no criostato para medidas realizadas em baixa temperatura.

Fonte: Elaborada pela autora.

3.4.2 Medida de corrente por tensão (J - V)

As medidas de corrente por tensão (J - V) foram registradas utilizando um eletrômetro da marca Keithley, modelo 2400. A aquisição dos dados foi feita através de um *software* com o eletrômetro conectado a um computador por meio de uma placa GPIB-USB-HS da *National Instruments*. As medidas J - V no escuro e sob iluminação foram realizadas em um intervalo de voltagem de -2 V a 2 V com passos de 50 mV. Para as medidas sob iluminação utilizamos um simulador solar Oriel Class AAA. O simulador solar é composto por uma lâmpada de xenônio ligada a uma fonte de corrente e tensão para o controle da potência luminosa. O simulador solar é equipado com um filtro AM 1.5 G para que a radiação espectral da lâmpada fique similar à radiação solar percebida na superfície da Terra, cujo espectro solar está apresentado na Figura 2.6. Para ajustar a irradiância total da lâmpada (100

mW/cm²), definida como a razão entre a potência luminosa total e a área iluminada utilizamos um medidor de potência da *Ophir*. Após a calibração com o medidor de potência, a amostra dentro do porta-amostra foi fixada exatamente na mesma distância que a calibração foi realizada. Para as medidas variando a intensidade do sol, utilizamos sobre o porta amostra filtros neutros. Através das medidas de J - V sob iluminação, obtemos os parâmetros J_{sc} , V_{oc} , FF e calculamos a eficiência (PCE) dos dispositivos, este cálculo foi realizado conforme descrito na seção 2.3.

3.4.3 Medidas J - V em baixa temperatura

As medidas de J - V (no escuro e sob iluminação) variando a temperatura foram feitas utilizando o porta amostra mostrado na Figura 3.10b. A amostra foi colocada no porta amostra e fixada em um suporte de cobre dentro de um criostato, para que fosse possível ocorrer a troca de calor entre a amostra e o sistema de refrigeração. A troca de calor com o ambiente foi reduzido, envolvendo o "dedo-frio" do criostato e a amostra em um tubo cilíndrico contendo janelas óticas (vidro BK7), mantendo seu interior sob pressão de 10^{-3} mbar. As medidas de temperatura foram feitas utilizando um controlador de temperatura modelo Lakeshore 331. Após a calibração da intensidade do sol (conforme seção anterior), a amostra foi submetida a vácuo até uma pressão de 10^{-3} mbar e após atingir este valor iniciamos o resfriamento da amostra. Nesta tese, realizamos dois processos: 1) medidas de J - V (escuro e sob iluminação) resfriando o dispositivo de 300 K até 150 K. 2) Após estabelecer a temperatura em 150 K foram realizadas as medidas de J - V (escuro e iluminado) aquecendo a amostra, de 150 K até 300 K a uma taxa de aquecimento de 2 K/min. Vale ressaltar que as medidas J - V sob iluminação sofrem uma perda em torno de 10 % em relação as medidas no porta amostra comum (Figura 3.10a), devido às janelas óticas do suporte do criostato.

3.4.4 Técnica de CELIV e Foto-CELIV

Introduzida por G. Juska et al., no ano de 2000,⁸⁷ a técnica CELIV (do inglês, *Current Extraction by Linear Increasing Voltage*) consiste na extração de carga por meio da aplicação de uma rampa voltagem em função do tempo. Enquanto que a

técnica de Foto-CELIV consiste na extração dos portadores de carga fotogerados através da incidência de um pulso de luz (nanossegundos de duração) antes da aplicação da rampa linear de tensão.^{88,89} Estas cargas são fotogeradas uniformemente ao longo de todo volume de um filme. O diagrama das rampas de tensão aplicada é mostrado na Figura 3.11a e uma resposta de um transiente típico de Foto-CELIV é apresentado na Figura 3.11b.

Figura 3.11 - a) Características da rampa de tensão aplicada e b) resposta típica para a medida de Foto-CELIV.

Fonte: Elaborada pela autora

Na medida de Foto-CELIV, os portadores de carga fotogerados são extraídos através do aumento linear de tensão, $V(t) = At + V_{\text{offset}}$, iniciada em um período de tempo (τ) depois da incidência do pulso de luz. O parâmetro A é a taxa de aumento da voltagem aplicada ($A = V_{\text{máx}}/T_{\text{pulso}}$) e V_{offset} é um valor de voltagem constante. Durante a aplicação da rampa, uma corrente total $j(t) = j(0) + \Delta j(t)$ é registrada, onde $j(0)$ é a corrente de deslocamento e $\Delta j(t)$ é a corrente transiente criada por meio da extração dos portadores fotogerados. Passados alguns microssegundos (tempo de delay - τ_{delay}), depois do fim da primeira rampa, outra rampa idêntica é aplicada. Se todas as cargas fotogeradas foram extraídas durante a primeira rampa, somente um

valor constante $j(0)$ (corrente de deslocamento) será medido. Conhecendo os valores da taxa de aumento da voltagem aplicada A , a espessura L da amostra e o tempo onde ocorre o pico de extração ($t_{m\acute{a}x}$), pode-se calcular a mobilidade usando a seguinte relação:⁹⁰

$$\mu = \frac{2L^2}{3At_{m\acute{a}x}^2[1+0,36\Delta j/j(0)]}, \text{ se } \Delta j \leq j(0) \quad (15)$$

Neste trabalho, a técnica de Foto-CELIV foi empregada para o estudo da mobilidade de carga na blenda PTB7-Th:PC₇₁BM. A Figura 3.12 ilustra o esquema do circuito elétrico para as medidas Foto-CELIV.

Figura 3.12 - Esquema do circuito elétrico para as medidas de Foto-Celiv.
Fonte: Elaborada pela autora.

Nas medidas de Foto-CELIV, antes do início da rampa de voltagem, incidimos um pulso luminoso gerado por um laser de corante (MNL 100 – LTB Berlin) com duração de 3 ns e comprimento de onda de 590 nm. Após um tempo de *delay* (τ_{delay}) foram aplicadas duas rampas de tensão através de um gerador de função (Agilent modelo 33522A) no dispositivo com o objetivo de extrair as cargas fotogeradas em seu interior. O transiente corrente foi amplificado utilizando um amplificador de corrente ultrarrápido da FEMTO modelo DHPCA-100. Por fim, o sinal da medida é coletado por um osciloscópio (Agilent Technologies DSO3202A) com resistência de entrada de 50 Ω . As medidas de CELIV e Foto-CELIV foram feitas com a polarização

do dispositivo no modo reverso (positivo no Ca/Al e negativo no ITO), isto foi necessário para evitar a injeção de cargas pelos eletrodos e ter a condição ideal para se realizar as medidas de Foto-CELIV.

4 OTIMIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

No capítulo anterior foi mostrado que a camada ativa de um dispositivo fotovoltaico orgânico do tipo heterojunção de volume (BHJ), é composta por um filme fino bifásico nanoestruturado, o qual é formado por uma mistura de um polímero eletrônico absorvedor de luz e uma molécula orgânica muito eletronegativa. Neste tipo de dispositivo, é necessário que a morfologia da camada ativa seja favorável para que ocorra de forma efetiva os processos necessários para a conversão de luz solar em eletricidade, tais como a difusão de éxcitons, separação e transporte de carga, contribuindo desta forma para um bom desempenho fotovoltaico. De uma forma geral, para estudar as propriedades fundamentais que governam os mecanismos de geração, recombinação, transporte, e coleção de cargas pelos eletrodos é preciso obter um dispositivo em boas condições de funcionamento, que apresentem bons parâmetros (J_{sc} , V_{oc} e FF) e consequentemente uma boa eficiência (PCE). Neste contexto, este capítulo apresenta as caracterizações elétricas de células solares orgânicas (OPVs) do tipo BHJ com estrutura ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al. Este estudo foi fundamental para a escolha da melhor condição de fabricação para se obter dispositivos com bom desempenho.

Embora na literatura existem diversos métodos de fabricação de OPVs do tipo BHJ, foi necessário realizar alguns testes experimentais para obtermos condições favoráveis para a fabricação destes dispositivos à base da mistura bifásica PTB7-Th:PC₇₁BM em nosso laboratório, para que fosse possível fabricar dispositivos com eficiência próxima a encontrada na literatura (~ 7 - 11% de eficiência).^{27,91-92} Neste contexto, a otimização dos dispositivos deste trabalho foram realizadas utilizando diferentes métodos de preparação da camada ativa (PTB7-Th:PC₇₁BM), tais como uso de aditivos, variação na porcentagem de DIO (% v/v), variação da espessura e uso de solvente polar (metanol) para a lavagem da camada ativa. A concentração da solução da camada ativa utilizada foi de 35 mg/mL em clorobenzeno em uma proporção de (1:1,5). Todos os dispositivos fabricados neste trabalho possuem a estrutura do tipo BHJ (ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al). Para a caracterização elétrica destes dispositivos, realizamos medidas de corrente por tensão aplicada (J - V) no escuro e sob iluminação de 1 sol (100 mW/cm²) em um intervalo de tensão de -2 V a 2 V, a passos de 50 mV por segundo. Estas medidas foram realizadas em temperatura ambiente (300 K) e em atmosfera inerte de

nitrogênio. Das curvas de J - V obtidas sob iluminação extraímos os parâmetros J_{sc} , FF e V_{oc} e calculamos a eficiência dos dispositivos fabricados. Os dispositivos foram fabricados conforme descrito na seção 3.3 e os detalhes da medida de corrente por tensão (J - V) foram descritos na seção 3.4. A seguir iremos apresentar os principais resultados obtidos nestas caracterizações a partir destes diferentes métodos.

4.1 Uso de aditivos na solução da camada ativa

A camada ativa das células solares orgânicas fabricadas nesta seção foram preparadas a uma concentração de 35 mg/mL em clorobenzeno nas seguintes condições: sem aditivo (0% de aditivo), 3% de ODT e 3% de DIO, e depositadas a 2000 rpm por 30 segundos, obtendo uma espessura de 120 nm. A Figura 4.1a mostra as curvas de J - V no escuro em escala semi-logarítmica para os dispositivos cujas camadas ativas possuem 3% de DIO (curvas em cinza), 3% de ODT (curvas em verde) e sem aditivo (curvas em laranja) medidos em temperatura ambiente (300K) e em atmosfera inerte de nitrogênio. Observa-se na Figura 4.1a, que na região de baixa tensão os dispositivos apresentaram uma pequena corrente, normalmente chamada de corrente de fuga. Com o aumento da tensão, a corrente aumenta de forma exponencial, indicando que os dispositivos possuem propriedades retificadoras de diodo, o que já era esperado já que este comportamento é uma característica da curva J - V de uma célula fotovoltaica no escuro.

O fator de retificação de um diodo mede a qualidade do dispositivo. Este parâmetro é definido pela razão entre as densidades de corrente no modo direto (J_D) e no modo reverso (J_R). Os valores do fator de retificação para os dispositivos com 3% de ODT, 3% de DIO e sem aditivo foram de aproximadamente quatro ordens de grandeza (10^4), o que nos mostra que a presença de aditivo na camada ativa não altera as propriedades retificadoras destes dispositivos na condição de diodo (dispositivo fotovoltaico no escuro). Em alguns casos, esta qualidade pode estar relacionada com a resposta fotovoltaica que o dispositivo pode apresentar sob iluminação, isto é, ao se ter uma boa retificação espera-se que o dispositivo apresente uma curva J - V sob iluminação com valores dos parâmetros (J_{sc} , V_{oc} e FF) favoráveis para um bom desempenho fotovoltaico do dispositivo.

Figura 4.1 - a) Curvas J - V no escuro para os dispositivos cujas camadas sem aditivo (curva em laranja), com 3% de DIO (curva em cinza) e com 3% de ODT (curva em verde). b) Curvas J - V dos dispositivos sob iluminação de 1 sol no intervalo de -2 V a 2 V. c) Curva J - V dos dispositivos ampliada (intervalo de $V = 0$ V a 1,0 V) sob iluminação de 1 sol. d) Parâmetros J_{sc} , V_{oc} , FF e eficiência (PCE) calculados a partir das curvas J - V sob iluminação para cada condição. Os gráficos mostrados nesta figura correspondem aos dispositivos cuja camada ativa foi preparada sem aditivo (0% DIO), 3% de ODT ou 3% DIO. Cada curva J - V (escuro e sob iluminação) é representada pela média entre seis medidas (seis dispositivos diferentes).

Fonte: Elaborada pela autora.

Em paralelo com as medidas de J - V no escuro, realizamos medidas de J - V sob iluminação de 1 sol para os mesmos dispositivos. Na Figura 4.1b são apresentadas as curvas J - V em um intervalo de tensão de -2 V a 2 V sob iluminação dos dispositivos sem aditivo, 3% de ODT e 3% DIO e a Figura 4.1c mostra estas mesmas medidas de J - V sob iluminação porém evidenciando o quarto quadrante (intervalo de tensão de $V = 0$ V a 1,0 V). Os parâmetros de densidade de curto circuito (J_{sc}), fator de preenchimento (FF), tensão de circuito aberto (V_{oc}) e o valor da eficiência (PCE) obtidos das curvas J - V sob iluminação para cada dispositivo estão representados no diagrama de barras da Figura 4.1d. Os parâmetros detalhados do desempenho destes dispositivos são mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Parâmetros de caracterização elétrica J_{sc} , V_{oc} , FF e PCE dos dispositivos cuja camada ativa foi preparada sem aditivo, 3% ODT e 3% DIO obtidos das curvas de J - V sob iluminação de 1 sol (100 mW/cm^2) mostradas na Figura 4.1b. Para cada parâmetro, são apresentados os valores médios e os desvios, estimados a partir de medidas de seis dispositivos.

Dispositivo	$J_{sc} (\text{mA/cm}^2)$	$V_{oc} (\text{V})$	$FF (\%)$	$PCE (\%)$
Sem aditivo	$10,70 \pm 0,58$	$0,83 \pm 0,01$	$50,68 \pm 0,32$	$4,50 \pm 0,10$
3% ODT	$12,16 \pm 0,35$	$0,67 \pm 0,01$	$42,91 \pm 0,30$	$3,49 \pm 0,28$
3% DIO	$13,06 \pm 0,21$	$0,79 \pm 0,01$	$60,10 \pm 0,12$	$6,20 \pm 0,23$

Fonte: Elaborada pela autora.

Podemos observar que o dispositivo que apresentou a melhor curva J - V sob iluminação (Figura 4.1b) foi o dispositivo cuja camada ativa é composta por 3% de DIO, isto pode ser visto a partir dos parâmetros (J_{sc} , V_{oc} , FF e PCE) apresentados no diagrama de barras (Figura 4.1d) como também na Tabela 4.1. Comparando o dispositivo sem aditivo com o dispositivo com 3% de DIO observamos um aumento na densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) de $10,70$ para $13,06 \text{ mA/cm}^2$ e no fator de preenchimento (FF) de $50,68 \%$ para $60,10 \%$, o que resultou em uma eficiência de $4,50 \%$ para $6,20 \%$. Vale observar que tanto a adição de DIO quanto de ODT reduz o valor de tensão de circuito aberto (V_{oc}) em comparação com o valor obtido de V_{oc} para o dispositivo sem aditivo. Apesar de o V_{oc} ter sido reduzido (de $0,83$ V para $0,79$ V) devido a adição do DIO, a presença de 3% de DIO na camada ativa proporcionou o maior valor de eficiência ($6,20 \%$) em comparação aos dispositivos sem aditivo ($4,50 \%$) e com 3% de ODT ($3,49 \%$). Por fim, através deste estudo definimos como método padrão a utilização de DIO como aditivo na

preparação das soluções da camada ativa para fabricação dos próximos dispositivos.

4.2 Variação da porcentagem de DIO na camada ativa

Após definirmos a utilização do aditivo DIO na preparação da solução da camada ativa da mistura bifásica PTB7-Th:PC₇₁BM (1:1,5) em clorobenzeno com concentração de 35 mg/mL, realizamos um estudo da quantidade em porcentagem deste material a ser utilizado na solução bifásica, afim de comprovarmos se a quantidade ideal é 3% de DIO. Desta forma, foram fabricados dispositivos com diferentes porcentagens em volume de DIO, 3%, 5% e 7%, e o método de deposição utilizado foi a técnica de *spin-coating* a uma velocidade de 2000 rpm por 30 segundos (espessura ~ 120 nm). Nestes dispositivos foram realizadas medidas de corrente por tensão (*J-V*), no escuro e sob iluminação de 1 sol. As curvas características de *J-V* dos dispositivos são mostradas na Figura 4.2.

Figura 4.2 - Curvas *J-V* dos dispositivos usando as proporções de volume de 3%, 5% e 7% de DIO. Cada curva *J-V* (escuro e sob iluminação) é representada pela média entre seis medidas (seis dispositivos diferentes).

Fonte: Elaborada pela autora.

Conforme mostram as curvas *J-V* no escuro da Figura 4.2a todos os dispositivos apresentaram curvas semelhantes, e consequentemente um fator de retificação bem próximo, da ordem de 10⁴. O que nos mostra que a quantidade de

aditivo presente na camada ativa não interfere nos processos de injeção e condução no dispositivo sem iluminação. Este resultado já era esperado, uma vez que uma das funções do aditivo na camada ativa é proporcionar uma melhor morfologia para obtenção de uma melhor fotocorrente. Das curvas J - V sob iluminação (Figura 4.2b) extraímos os parâmetros J_{sc} , V_{oc} , FF e calculamos a eficiência (PCE), os valores encontrados estão listados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Parâmetros de caracterização elétrica J_{sc} , V_{oc} , FF e PCE dos dispositivos cuja camada ativa foi preparada com 3%, 5% e 7% em volume de DIO obtidos das curvas de J - V sob iluminação de 1 sol (100 mW/cm^2) mostradas na Figura 4.2b. Para cada parâmetro, são apresentados os valores médios e os desvios, estimados a partir de medidas de seis dispositivos.

DIO	$J_{sc} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	$V_{oc} \text{ (V)}$	$FF \text{ (\%)}$	$PCE \text{ (\%)}$
3%	$12,64 \pm 0,15$	$0,79 \pm 0,01$	$60,9 \pm 0,24$	$6,08 \pm 0,12$
5%	$12,66 \pm 0,12$	$0,78 \pm 0,01$	$56,5 \pm 0,30$	$5,58 \pm 0,21$
7%	$12,62 \pm 0,11$	$0,78 \pm 0,01$	$55,7 \pm 0,32$	$5,48 \pm 0,25$

Fonte: Elaborada pela autora

Podemos notar nas medidas de J - V sob iluminação apresentadas na Figura 4.2b que as curvas são semelhantes, com valores de J_{sc} e V_{oc} praticamente iguais para os três dispositivos (3%, 5% e 7% de DIO). A Tabela 4.2 mostra que o único parâmetro que apresenta valores um pouco distintos é o valor de potência máxima, que corresponde ao fator de preenchimento (FF) dos dispositivos, indo de 60,9 % para 55,70 %. Além disso, dentre as diferentes porcentagens de DIO, o dispositivo com 3% de DIO demonstrou a maior eficiência (6,08 %), juntamente com a J_{sc} de $12,64 \text{ mA/cm}^2$, V_{oc} de 0,79 V e um FF de 60,90 %. Considerando-se que os parâmetros de processamento foram idênticos para todos os dispositivos, supõe-se que a diferença nos valores de fator de preenchimento e na eficiência das células solares de PTB7-Th:PC₇₁BM esteja diretamente relacionada à porcentagem de DIO utilizado na solução da camada ativa e, portanto, pode existir uma diferença na morfologia da camada ativa para cada dispositivo. Com estes resultados, concluímos que a concentração de 3% de DIO na solução de PTB7-Th:PC₇₁BM produz os melhores resultados em termos de fator de preenchimento (FF) e eficiência. Comprovando que a condição ideal para preparar a solução da camada ativa (PTB7-Th:PC₇₁BM) é utilizar 3% em volume do aditivo DIO.

4.3 Variação da espessura da camada ativa

Esta seção apresenta um estudo da performance do dispositivo em função da espessura da camada ativa, já que este fator pode alterar os parâmetros (J_{sc} , V_{oc} , FF) e portanto a eficiência do dispositivo. Para que os dispositivos apresentem uma boa eficiência, é preciso que grande parte dos fótons incidentes que chegam até a camada ativa sejam absorvidos. Deste modo, a espessura da camada ativa é uma propriedade que afeta a absorção de luz e, portanto, a geração de éxcitons dentro da camada ativa.⁹³ O polímero PTB7-Th possui um coeficiente de absorção máximo de aproximadamente 10^4 cm^{-1} em 645 nm,⁹⁴ desta forma, a espessura da camada ativa deve ser ajustada de tal modo que grande parte da luz seja absorvida, e posteriormente, que a geração de éxciton seja a maior possível. Para este estudo foram fabricados dispositivos com diferentes espessuras de camada ativa, conforme descrito na seção 3.2.2. Para isto, utilizamos a mesma solução utilizada anteriormente com concentração de 35 mg/mL em clorobenzeno em proporção de 1:1,5 (PTB7-Th:PC₇₁BM) em volume de 3% de DIO. Para obtermos diferentes espessuras utilizamos a técnica de *spin-coating* em diferentes frequências de rotação. As frequências de rotação escolhidas foram 500 rpm por 120 segundos e 2000, 3000, 4000 e 5000 rpm por 30 segundos. A Tabela 4.3 apresenta as medidas de espessuras obtidas utilizando a técnica de perfilometria mecânica. Os resultados desta seção foram obtidos utilizando a técnica de absorção de UV/Vis e medidas de J - V sob iluminação de 1 sol (100 mW/cm^2).

Tabela 4.3 - Espessuras da camada ativa (PTB7-Th:PC₇₁BM) utilizado diferentes frequências de rotação.

Frequência de rotação	Espessura(nm)
500 rpm/120 s	250
2000 rpm/30 s	120
3000 rpm/30 s	90
4000 rpm/30 s	70
5000 rpm/30 s	50

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 4.3a apresenta os espectros de absorbância da camada ativa para os dispositivos com estrutura ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al com diferentes espessuras (Tabela 4.3) e a Figura 4.3b mostra absorção máxima em torno de 705 nm em função da espessura de camada ativa.

Figura 4.3 - a) Espectros de absorvância da camada ativa para os dispositivos com estrutura ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al, variando a espessura da camada ativa (250 a 50 nm). b) Absorção máxima em torno de 705 nm versus a espessura da camada ativa de cada dispositivo.

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 4.3a, os espectros de absorvância para cada dispositivo apresentam três bandas de absorção aparentes em 705, 645 e 480 nm que correspondem ao espectro de absorção da mistura bifásica (PTB7-Th:PC₇₁BM), conforme foi observado para os filmes mostrados na seção 3.1.3 (Figura 3.4). As bandas que aparecem em torno de 370 nm correspondem à troca de lâmpada do espectrômetro, desta forma o pico em 375 nm do PC₇₁BM foi ocultado. Os espectros de absorção mostram que a intensidade das bandas de absorção aumenta conforme o aumento da espessura da camada ativa, apresentando um valor maior de intensidade para o dispositivo com camada ativa cuja espessura é de 250 nm. O gráfico da Figura 4.3b corresponde à absorvância máxima em torno de 705 nm em função da espessura da camada ativa. Neste gráfico, é possível notar um comportamento linear crescente da absorvância em função da espessura da camada ativa. Este resultado mostra que a intensidade da absorvância tem uma relação direta com a espessura do filme, ou seja, quanto mais espesso for o filme polimérico maior será a intensidade de absorção, o que resulta em uma maior absorção de luz pelo filme. Vale ressaltar que o aumento ou redução da absorção não é o único fator que pode variar com a espessura da camada ativa, as

propriedades elétricas dos dispositivos fotovoltaicos também podem ser alteradas. As medidas de densidade de corrente por tensão (J - V) sob iluminação de 1 sol são exibidas na Figura 4.4a para as diferentes espessuras de camada ativa (250 nm a 50 nm) e os valores dos parâmetros (J_{sc} , V_{oc} , FF e PCE) em função da espessura da camada ativa, podem ser vistos na Figura 4.4b.

Figura 4.4 - a) Curvas J - V sob iluminação de 1 sol para os dispositivos com diferentes espessuras de camada ativa. Cada curva J - V é representada pela média de seis dispositivos. b) Parâmetros obtidos pelas curvas J - V sob iluminação, densidade de corrente de curto-circuito J_{sc} (círculos), tensão de circuito aberto V_{oc} (quadrados), fator de preenchimento FF (triângulo invertido) e PCE (triângulo) em função da espessura da camada ativa.

Fonte: Elaborada pela autora

Como podemos observar as curvas de J - V sob iluminação de 1 sol (Figura 4.4a) apresentaram comportamentos diferentes em função da espessura, isto mostra que nenhum dos parâmetros apresentados na Figura. 4.4b possuem uma dependência linear com o aumento da espessura, como foi observado nas medidas de absorvância (Figura 4.3). Dentre os parâmetros obtidos das curvas J - V conforme mostra a Figura 4.4b, a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) e o fator de preenchimento (FF) foram os parâmetros com maior variação para diferentes espessuras de camada ativa em comparação aos valores obtidos para o potencial de circuito aberto V_{oc} . Vimos que V_{oc} não apresentou uma variação significativa com o aumento da espessura. Esse comportamento é esperado porque se sabe que V_{oc}

depende principalmente dos níveis de energia dos materiais (doador e aceitador) que compõem a camada ativa do dispositivo e da função trabalho dos eletrodos. Já o J_{sc} apresentou valores oscilatórios, isto ocorreu uma vez que a fotocorrente no dispositivo depende do número de fótons absorvidos na camada ativa. A Figura 4.4b mostra que a densidade de corrente de curto-circuito do dispositivo com espessura de 250 nm ($J_{sc} = 15,71 \pm 0,21 \text{ mA/cm}^2$) é maior que a J_{sc} do dispositivo com espessura de 90 nm ($J_{sc} = 14,21 \pm 0,15 \text{ mA/cm}^2$), porém o parâmetro FF é menor ($FF = 46,90 \% \pm 0,18 \%$) em relação a este dispositivo ($FF = 62,40 \pm 0,28 \%$). Estes resultados podem ser atribuídos ao fato de que uma camada ativa mais espessa dificulta o processo de transporte de cargas, pois o campo elétrico interno do dispositivo será reduzido, o que aumenta a chance de recombinação de elétrons e buracos, pois estes portadores terão que percorrer uma maior distância durante o processo de transporte. Além disso, a recombinação de portadores de carga no ponto de potência máxima e a resistência total em um dispositivo mais espesso são altas, resultado em um baixo fator de preenchimento.

Dentre os resultados mostrados na Figura 4.4 o dispositivo cuja camada ativa foi depositada a 3000 rpm por 30 segundos, que corresponde a uma espessura de 90 nm, apresentou os melhores parâmetros, alcançando uma densidade de curto circuito de $(14,21 \pm 0,15) \text{ mA/cm}^2$, uma tensão de circuito aberto de $(0,79 \pm 0,01) \text{ V}$, fator de preenchimento de $(62,40 \pm 0,28) \%$, resultando em uma eficiência em torno de $(7,00 \pm 0,21) \%$. A partir desses resultados podemos notar que a espessura da camada ativa é um fator crucial para se obter um bom desempenho fotovoltaico. Sendo que, a espessura da camada ativa deve ser suficientemente elevada para absorver a radiação incidente e suficientemente fina para permitir a geração de carga na vizinhança de uma interface (onde ocorre a dissociação do éxciton) e apresentar uma resistência em série satisfatória.

4.4 Tratamento da camada ativa pós-aditivo

Os resultados anteriores mostraram que o uso do aditivo 1,8-diiodooctano (DIO) é o melhor método para obter um bom desempenho para dispositivo com mistura bifásica PTB7-Th:PC₇₁BM. Desta forma, após a definição dos melhores parâmetros para fabricação de dispositivos com boa eficiência, realizamos o tratamento de superfície da camada ativa. Para isto, após a formação do filme da camada ativa realizamos uma lavagem usando o solvente metanol. Este método é relatado na literatura como um procedimento adicional para eliminar possíveis resíduos aditivos na camada ativa do dispositivo e melhorar sua performance.⁹⁵ Os resíduos aditivos aderem no filme da camada ativa após a sua formação, devido ao aditivo possuir baixa volatilidade.⁹⁶ Os dispositivos foram fabricados conforme os procedimentos experimentais descritos na seção 3.1.3. A camada ativa do dispositivo em estudo possui 3% de DIO e uma espessura de 90 nm. Para um dos casos após a formação do filme da camada ativa depositamos 100 μ L de metanol a uma frequência de rotação de 4000 rpm por 40 s. A Figura 4.5 mostra medidas de densidade de corrente por tensão (J - V) sob iluminação de 1 sol para os dispositivos com 3% de DIO e com 3% de DIO com lavagem de metanol.

Figura 4.5 - Curvas de J - V sob iluminação para um dispositivo com 3% de DIO (curva em vermelho) e para um dispositivo com 3 % de DIO com lavagem com metanol (curva em cinza). Cada curva J - V é representada pela média de seis dispositivos.

Fonte: Elaborada pela autora.

A partir das curvas de J - V sob iluminação, obtemos os parâmetros J_{sc} , FF , V_{oc} e PCE . Os resultados das curvas J - V mostram que a lavagem da camada ativa com metanol não ocasionou uma mudança significativa nos parâmetros J_{sc} e no V_{oc} , porém podemos observar uma alteração significativa no fator de preenchimento. A densidade de corrente de curto circuito passou de $(14,21 \pm 0,11)$ para $(14,71 \pm 0,22)$ mA/cm^2 , o fator de preenchimento de $(62,30 \pm 0,25)$ para $(67,50 \pm 0,13)$ % e sua eficiência de $(7,0 \pm 0,14)$ para $(7,85 \pm 0,11)$ %. Vale resaltar que após o tratamento do filme bifásico com metanol não foi observado alterações nítidas na morfologia e na rugosidade do filme, bem como mudança na espessura do filme (90 nm).

4.5 Conclusão

A partir das caracterizações elétricas (medidas de J - V) das células solares orgânicas variando os métodos de preparação da solução e a espessura da camada ativa foi observado que a solução de PTB7-Th:PC₇₁BM com 3% de DIO depositada a uma frequência de rotação de 3000 rpm por 30 s que corresponde a uma espessura de 90 nm, apresentou os melhores parâmetros (J_{sc} , V_{oc} e FF), e consequentemente uma melhor eficiência de conversão de energia $\sim 7,0$ %. Além disso, nestas mesmas condições de fabricação e realizando a lavagem com metanol do filme da camada ativa, o dispositivo fotovoltaico apresentou uma performance de 7,85 % de eficiência. Dessa forma, esse método foi adotado como método padrão para fabricação dos dispositivos em estudo.

5 ESTUDO DOS FENÔMENOS DE TRANSPORTE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos vêm obtendo progressos constantes em seu desempenho, principalmente devido ao surgimento de novas estruturas moleculares semicondutoras e técnicas inovadoras de processamento. No entanto, as células solares orgânicas ainda estão sob investigação laboratorial, e ainda há um caminho a percorrer até atingir sua maturidade tecnológica. Dois desafios se destacam como os mais cruciais para que estes dispositivos se tornem uma tecnologia competitiva: a vida útil de suas operações e o aumento de sua eficiência. Uma estratégia que tem mostrado resultados promissores no aumento de sua eficiência é a de otimizar os parâmetros fundamentais de transporte (tempo de vida dos portadores de carga, recombinação, mobilidade, etc.), melhorando a morfologia da camada ativa doador/aceitador (D/A).⁹⁷⁻⁹⁸ Desde então, muitos processos foram colocados em prática para adequar a morfologia da camada ativa para um melhor desempenho dos dispositivos. O tratamento térmico e/ou a adição de aditivos na solução precursora da camada ativa mostraram bons resultados em direção a esse objetivo,⁹⁹⁻¹⁰² conforme também foi mostrado no capítulo anterior. Com isso, vários estudos têm investigado a relação entre as mudanças na morfologia e as características eletrônicas de células solares do tipo BHJs, e como isso afeta o desempenho do dispositivo. O trabalho de Foertig et al.¹⁰³ mostrou que a adição da molécula de diiodooctano (DIO) como aditivo na solução de poli[4,8-bis[(2-etilhexil)óxi]benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofeno-2,6-diil][3-fluoro-2-[(2-etilhexil)carbonil]tieno[3,4-b]-tiofenodiil] (PTB7) com [6,6]-fenil-C₇₁-ácido butírico-metil ester (PC₇₁BM) melhorou o desempenho do dispositivo, devido ao enfraquecimento da recombinação bimolecular, e que este efeito foi originado por alterações morfológicas significativas da camada ativa. Já se sabe que esta mistura aditiva dissolve seletivamente o fullereno, reduz os tamanhos dos domínios formando uma rede interpenetrante bicontínua doador-aceitador, o que resulta num aumento da eficiência quântica externa do dispositivo.^{78,104-105} Recentemente, Zheng e colaboradores mostraram resultados semelhantes relacionados à supressão da recombinação do portador de carga, através do melhoramento da cristalinidade e da orientação morfológica da mistura bifásica PTB7:PC₇₁BM causada por um aditivo binário.¹⁰⁶ Em um trabalho experimental minucioso, Garner et al.¹⁰⁷ concluíram que

modificações morfológicas em tais camadas ativas induziram mudanças na densidade de estados dos materiais doador e aceitador, tanto no HOMO quanto no LUMO, favorecendo o desempenho do dispositivo. Neste contexto, a separação de fases entre os materiais doador/aceitador em célula solar do tipo BHJ é uma questão chave no transporte e geração de carga.

Este capítulo apresenta um estudo sobre o efeito do aditivo DIO no desempenho de uma célula solar do tipo BHJ fabricada com a mistura nanoestruturada PTB7-Th:PC₇₁BM. Os dispositivos foram fabricados a partir de uma solução usando apenas clorobenzeno (CB) como solvente ou misturado com o aditivo 1,8-diiodooctano (DIO), conforme descrito na seção 3.3. Para este estudo, realizamos medidas de corrente por tensão (J - V) no escuro e sob iluminação de 1 sol (100 mW/cm²), em um intervalo de temperatura de 300 K até 150 K, conforme descrito na seção 3.4.3. A partir das curvas de J - V no escuro para diferentes temperaturas, obtemos a mobilidade dos portadores de carga μ , utilizando a equação de Mott-Gurney. As curvas J - V obtidas sob iluminação de 1 sol foram ajustadas por uma equação analítica para a fotocorrente,¹⁰⁸ que leva em consideração a cinética de segunda ordem para a recombinação bimolecular. Neste caso, a partir dos ajustes feitos para diferentes temperaturas, extraímos os valores μ^2/k e do coeficiente de recombinação k , bem como sua evolução com a temperatura.

5.1 Resultados e discussão

5.1.1 Medidas de corrente por tensão (J - V) no escuro e sob iluminação

A Figura 5.1 mostra as medidas J - V realizadas no escuro e sob iluminação de 1 sol em 300 K, no intervalo de -2 V a 2 V, para dispositivos fabricados sem DIO e com 3% de DIO. As curvas de J - V no escuro (Figura 5.1a) apresentaram uma resposta J - V muito semelhantes para a tensão de polarização direta, e na inversa houve uma ligeira melhora, devido à ação do DIO. As medidas J - V sob iluminação (Figura 5.1b), por sua vez, mostraram que o DIO provocou uma melhora significativa nas propriedades fotovoltaicas, principalmente na corrente de curto-circuito (J_{sc}) e no fator de preenchimento (FF), de acordo com o observado por outros autores.^{102,104,109} E também como foi mostrado na seção 4.1.

Figura 5.1 - Curvas J - V para os dispositivos sem e com DIO. (a) Curvas J - V no escuro. (b) Curvas J - V sob iluminação de 1 sol.
Fonte: Elaborada pela autora.

As Figuras 5.2 e 5.3 apresentam as medidas de J - V no escuro e sob iluminação de 1 sol para várias temperaturas (300 K até 150 K), dos dispositivos sem e com 3% de DIO, respectivamente. Estas medidas foram realizadas durante o resfriamento e aquecimento do dispositivo, conforme descrito na seção 3.4.3.

A Figura 5.2 mostra as medidas J - V no escuro realizadas durante o resfriamento, para os dispositivos sem DIO (Figura 5.2a) e com 3% de DIO (Figura 5.2b). Cada inserção das Figuras 5.2a e 5.2b corresponde à primeira e à última medida de J - V no escuro obtida em 300 K, ou seja, antes e depois do ciclo completo de resfriamento/aquecimento. Vale ressaltar que as medidas J - V registradas durante o resfriamento e durante o aquecimento exibiram a mesma resposta fotovoltaica para todas as temperaturas, o que mostra a robustez e confiabilidade dos dispositivos fabricados. Pode-se observar tanto para o dispositivo sem DIO (Figura 5.2a) quanto para o dispositivo com 3% de DIO (Figura 5.2b), que a densidade de corrente no modo reverso apresenta uma pequena variação com a temperatura, enquanto que no modo direto essa variação é bem mais acentuada. Isto é observado devido ao fato da corrente no modo reverso ser limitada pelos processos de injeção que possuem uma menor dependência da temperatura, comparado com os processos de condução no volume do filme semiconductor. Por outro lado, o fator de retificação também sofre uma variação com a temperatura, diminuindo

aproximadamente duas ordens de grandeza dentro do intervalo de medidas realizadas (300 K até 150 K).

Figura 5.2 - Medidas de J - V no escuro para várias temperaturas a) Curvas de J - V no escuro medidas durante o resfriamento para o dispositivo sem DIO. O inserte superior esquerdo corresponde às medidas de J - V no escuro em 300 K, feita no resfriamento (curva vermelho escuro) e durante o aquecimento (curva preta). b) Curvas de J - V no escuro medidas durante o resfriamento para o dispositivo com 3 % de DIO. O inserte superior esquerdo corresponde às medidas J - V em 300 K, feita no resfriamento (curva vermelho escuro) e durante o aquecimento (curva preta). Temperaturas: 300 K (curva vermelho escuro), 260 K (curva laranja), 220 K (curva amarelo), 170 K (curva verde), 150 K (curva cinza escuro).

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 5.3a e 5.3c exibe as curvas de J - V sob iluminação de 1 sol (AM 1.5G), realizadas com os mesmos dispositivos da Fig. 5.2, e destas curvas obtemos os parâmetros J_{sc} , FF , V_{oc} e calculamos a eficiência (PCE).

Figura 5.3 - Curvas de J - V do dispositivo sob iluminação de 1 sol (AM 1.5G) para várias temperaturas (150 K a 300 K). a) sem DIO e c) com 3 % de DIO. b) e d) Os parâmetros obtidos pelas curvas de J - V sob iluminação em função da temperatura. Densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), o fator de preenchimento ($FF \times 10$), tensão de circuito aberto ($V_{oc}/10$) e a eficiência do dispositivo PCE .

Fonte: Elaborada pela autora.

Observa-se através das curvas de J - V (Figura 5.3a e 5.3c) que ambos dispositivos (sem e com DIO) exibiram um bom desempenho fotovoltaico à temperatura ambiente, e uma melhora significativa foi observada, devido à presença do aditivo DIO (Figura 5.3c). Vale resaltar que os dispositivos responderam igualmente durante o resfriamento e aquecimento, mostrando uma notável reprodutibilidade, conforme mostram as curvas sólidas em vermelho a 300 K (resfriamento) em comparação com as curvas tracejadas em vermelho a 300 K (aquecimento), para ambas medidas de J - V das Figuras 5.3a e 5.3c, respectivamente. As Figuras 5.3b e 5.3d mostram como a corrente de curto-circuito (J_{sc}), o fator de preenchimento (FF), a tensão de circuito aberto (V_{oc}) e a eficiência de conversão (PCE) variam com a temperatura. Para ambos os dispositivos, enquanto J_{sc} , FF e PCE aumentam com a temperatura, V_{oc} exibe uma redução modesta à medida que a temperatura aumenta.

Para os parâmetros apresentados na Figura 5.3b (dispositivo sem DIO), à medida que a temperatura do dispositivo diminui o J_{sc} decresce de 10,2 mA/cm² para 2,8 mA/cm² e o FF passa de 51 % para 29 %, enquanto que a voltagem de circuito aberto (V_{oc}) apresenta pouca variação, com valores entre 0,83 a 0,95 V. Em temperatura ambiente, antes do resfriamento, o dispositivo fotovoltaico sem DIO apresentou uma eficiência de 4,3 %. Porém, a eficiência caiu para 0,8 % quando o dispositivo foi resfriado até 150 K. O mesmo comportamento foi observado para o dispositivo com 3% de DIO (Figura 5.3d), que teve uma diminuição do J_{sc} de 12,8 mA/cm² para 8,2 mA/cm² e o fator de preenchimento FF de 62,4 % para 34,1 %, e para a tensão de circuito aberto V_{oc} também não foi observado uma variação significativa, passando de 0,8 V para 0,94 V. A eficiência para o dispositivo com 3% de DIO também sofreu um decréscimo na eficiência, indo de 6,5 % para 2,6 %. A diminuição da eficiência tanto para o dispositivo sem DIO como para o dispositivo com 3% de DIO é devido às perdas no fator de preenchimento (FF) e no valor de densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) que foram afetados com a diminuição da temperatura. Vale observar que o dispositivo sem DIO em baixa temperatura (150 K) teve uma perda de cerca de 53,7 % em sua eficiência, enquanto que o dispositivo com DIO na mesma temperatura teve uma perda de somente 25 % em sua eficiência.

Análises morfológicas das camadas ativas de PTB7-Th:PC₇₁BM com e sem DIO, depositadas sobre filmes de PEDOT:PSS, foram feitas por imagens topológicas

de AFM, como mostrado nas Figuras 5.4a e 5.4b, respectivamente. As imagens mostram que a adição de DIO melhora a homogeneidade da camada ativa nanoestruturada bifásica com a diminuição da rugosidade (rms) de aproximadamente 2.5 nm para ~ 1.2 nm. Como já mencionado na seção 3.1.4, é bem entendido na literatura que a ação do aditivo DIO quando adicionado ao solvente clorobenzeno dissolve facilmente os agregados de PC₇₁BM, facilitando a agregação das moléculas de PC₇₁BM na morfologia do polímero.^{78-79,104} Este efeito pode ser visto nas imagens de AFM da Figura 5.4.

Figura 5.4 - a) Imagens de AFM da morfologia da camada ativa PTB7-Th:PC₇₁BM em clorobenzeno sem DIO sob um filme de PEDOT:PSS. b) Imagens de AFM da morfologia da camada ativa PTB7-Th:PC₇₁BM em clorobenzeno com 3% de DIO sobre filme de PEDOT:PSS.

Fonte: Elaborada pela autora.

5.1.2 Mobilidade de carga em função da temperatura

O regime de corrente limitada por carga espacial (SCLC) tem sido comumente usado para determinar a mobilidade do portador de carga em diodos orgânicos quando a injeção de portadores de carga ocorre pelo menos por um eletrodo. No caso de injeção unipolar e em uma condição sem armadilha, o SCLC sustenta uma corrente máxima a uma dada diferença de potencial aplicada. Um excesso deste valor só é possível no caso de injeção de duplo portador, mas cargas de sinais opostos podem compensar parte da carga espacial. No entanto, uma vez que a condição de SCLC é válida, descartando a influência do campo elétrico interno, a densidade de corrente é proporcional à mobilidade do portador de carga obedecendo, à equação de Mott-Gurney (MG):¹¹⁰

$$J(V) = \frac{9}{8} \mu \epsilon_r \epsilon_0 \frac{V_a^2}{L^3} \quad (16)$$

Na equação (16), μ é a mobilidade do portador de carga, L é a espessura da camada ativa, ϵ_r é a constante dielétrica do material e ϵ_0 é a constante de permissividade do vácuo e V_a é a tensão de polarização aplicada. Até o momento, poucos artigos exploraram as propriedades elétricas das células solares baseadas em PTB7-Th: PC₇₁BM. Levando em consideração que a mobilidade dos elétrons (μ_e) é próxima à dos buracos (μ_h) para estruturas similares a PTB7-Th:PC₇₁BM,^{27,111} definimos neste estudo uma mobilidade equivalente dada por $\mu_{eq} = (\mu_e \mu_h)^{1/2}$ (que a seguir iremos referir simplesmente como μ), cujos valores não são muito diferentes da mobilidade de elétrons e buracos.¹¹¹ A Figura 5.5 mostra os ajustes realizados empregando a Eq. 16 sobre as medidas de J - V no escuro para todas as temperaturas (300 K até 150 K) mostradas na Figura 5.2, na faixa de 0,2 a 1,3 V (região na qual a relação quadrática é obedecida).

Figura 5.5 - Ajustes realizados pela Equação 16 sobre as curvas de J - V no escuro da Figura 5.2, para diferentes temperaturas (300 K - 150 K). (a) sem DIO e (b) com DIO.

Fonte: Elaborada pela autora

A dependência da mobilidade dos portadores de carga com a temperatura pode fornecer informações sobre a estrutura eletrônica do sistema em estudo e os mecanismos de condução envolvidos. Uma maneira de verificar se a mobilidade

obedece aos comportamentos $\exp(-A/T)$ (Arrhenius) ou $\exp(-B/T^2)$ (Modelo de Desordem Gaussiana - GDM) pode ser determinada pela quantidade de densidade de portadores de carga.¹¹² No entanto, não é raro encontrar resultados confiáveis que mostrem a mobilidade, obedecendo a ambos os comportamentos com a temperatura.¹¹³⁻¹¹⁴ Ao analisar diferentes modelos de transporte de carga em semicondutores orgânicos desordenados, Khan et al. concluíram que o distúrbio energético desempenha claramente um papel importante no controle da mobilidade.¹¹⁵ Embora a abordagem GDM preveja que a mobilidade efetivamente segue a dependência com $\exp(-B/T^2)$, a controvérsia sobre a correta dependência da mobilidade com a temperatura em sistemas orgânicos desordenados ainda persiste.¹¹⁶ Um trabalho esclarecedor sobre essa questão foi apresentado por Craciun e colaboradores.¹¹⁷ Eles propuseram que a posição relativa entre os níveis de Fermi (E_F) e o nível de equilíbrio (E_{eq}) dentro da densidade de estados Gaussiana (DOS) é o que define a dependência da mobilidade com a temperatura. O nível de equilíbrio E_{eq} é a energia máxima dos estados ocupados e define o ponto de partida do processo por *hopping* em direção ao nível de transporte E_t . Para baixa densidade de portadores, a dependência dada por $\ln(\mu) \propto T^{-2}$ é favorecida. Entretanto, se o nível de ocupação dentro da DOS (Gaussiana) aumenta, o nível E_{eq} submerge em estados abaixo de E_F , levando a uma dependência de $\ln(\mu) \propto T^{-1}$. Os valores de mobilidade obtidos a partir dos ajustes realizados pela equação 16 (Figuras 5.5a e 5.5b) são exibidos nos gráficos de $\ln(\mu)$ vs $10^3 T^{-1}$ e $\ln(\mu)$ vs $10^5 T^{-2}$ (Figura 5.6), para todo o intervalo de temperatura, e para os dispositivos sem DIO e com 3% de DIO. Valores semelhantes de mobilidade foram recentemente encontrados para dispositivos com e sem DIO por Jain et al.¹⁰² Estes resultados, que mostram o duplo comportamento da mobilidade com a temperatura em sistemas desordenados, exigem uma discussão mais esclarecedora sobre a dependência da mobilidade. Esta questão persiste porque é difícil distinguir entre a contribuição dos efeitos polarônicos¹¹⁸ e Modelo GDM¹¹⁹ para o transporte em saltos em tais sistemas. O que é mais concreto vem do trabalho de Khan e colaboradores¹¹⁵ que realizaram estudos em diferentes sistemas poliméricos e concluíram que a dominância de um modelo sobre o outro pode ser definida pela comparação entre σ e Δ . No entanto, eles alertam que o número de variáveis a serem levadas em

consideração pode ser um fator limitante para uma análise mais profunda. As medidas de Foto-CELIV realizadas em um dispositivo com DIO e respectivos cálculos de mobilidade endossaram os valores obtidos pela equação de Mott-Gurney, cujos resultados são mostrados pelos círculos azuis na Figura 5.6. Neste caso, utilizamos a equação tradicional (Equação 15) dada por $\mu = 2L^2/3At_{max}^2(1+0.36\Delta j/j_0)$.^{87,120-121} onde A é a taxa de aumento da voltagem, j_0 é corrente de deslocamento, Δj é corrente transitória e t_{max} é o tempo máximo de Δj , conforme foi descrito na seção 3.4.5.

Figura 5.6 - Valores de mobilidade (μ) em função da temperatura obtida dos ajustes mostrados na Fig. 5.5 dos dispositivos sem DIO e com DIO. a) Gráficos de Arrhenius e b) Gráficos de GDM (Modelo de desordem Gaussiana). Círculos azuis: valores de mobilidade obtidos das medidas de Foto-CELIV realizadas a partir de um dispositivo com DIO.

Fonte: Elaborada pela autora.

Considerando o quadro descrito por Craciun,¹¹⁷ podemos inferir que para dispositivos baseados em PTB7-Th:PC₇₁BM a densidade de portadores de carga é tal que os níveis E_F e E_{eq} são muito próximos. O ajuste de Arrhenius resulta que a adição de DIO leva a uma diminuição significativa na energia de ativação (Δ) para o processo de *hopping*, de 94 meV para 52 meV, com uma incerteza de 4 meV dado pelo *software Origin 2018*. O mesmo ocorre com a meia largura da distribuição gaussiana (σ), no ajuste empregando o modelo GDM, de 48 meV para 34 meV, com apenas 1 meV de incerteza. Esses resultados estão de acordo com o que tem sido relatado na literatura, ou seja, a adição do DIO torna a morfologia dos filmes mais organizada, o que favorece o processo de condução.^{107,122} Levando em consideração que uma estrutura morfológica mais organizada do filme leva a uma redução na distribuição dos estados localizados, a diminuição observada no σ (sigma) está de acordo com essa perspectiva. Além disso, a diminuição na energia de ativação também é consistente com esse cenário. Finalmente, podemos supor que, dentro da estrutura descrita por Craciun,¹¹⁷ para o dispositivo PTB7-Th:PC₇₁BM os valores de E_{eq} são muito próximos de E_F , o que explicaria o fato de que as mobilidades obedecem a ambas dependências de temperatura, isto é, T^{-1} e T^{-2} .

5.1.3 Recombinação

A curva de J - V sob iluminação fornece informações fundamentais sobre o desempenho das células solares. A corrente de curto-circuito (J_{sc}), em particular, é maior quanto maior a colheita de luz solar pelo dispositivo e menor a perda por recombinação de portadores de carga. Para aprofundar a exploração das curvas de J - V sob iluminação (Figura 5.3), usamos uma equação analítica para a fotocorrente (Equação 17) que é diretamente derivada da competição entre os fenômenos de recombinação e extração de portadores de carga pelos eletrodos, seguindo o procedimento já usado em outros trabalhos.¹⁰⁸

$$J_{ph} = \frac{2e(\mu E)^2 \left[\sqrt{1 + \frac{GL^2}{(\mu E)^2} k - 1} \right]}{Lk} \quad (17)$$

Na Equação 17, μ é a mobilidade de carga, E é o campo elétrico, G é a taxa de geração de fotoportadores e k é o coeficiente de recombinação de um processo de recombinação de segunda ordem. O termo de recombinação de segunda ordem é dado por $R = knp$, onde no caso clássico o coeficiente de recombinação de Langevin é dado por $k_L = (e/\epsilon\epsilon_0)(\mu_n + \mu_p)$, onde e é a carga eletrônica, ϵ_0 é a permissividade a vácuo e ϵ é a constante dielétrica. A derivação da Equação 17 assume: (i) um campo elétrico uniforme através do dispositivo, (ii) somente a componente de condução (*drift*) é considerada para o transporte de carga, e (iii) que a mobilidade é a mobilidade equivalente (μ_{eq}), como definido acima. As Figuras 5.7a e 5.7b mostram os ajustes de fotocorrente ($J_{ph} = J_L - J_D$), feitos pela Equação 17 sobre os resultados experimentais mostrados nas Figuras 5.2 e 5.3, J_L corresponde aos valores de densidade de corrente sob iluminação e J_D de densidade de corrente no escuro. A razão μ^2/k foi usada como o único parâmetro de ajuste.

Figura 5.7 - Curvas de fotocorrente ($J_{ph} = J_L - J_D$). J_L é a densidade de corrente sob iluminação (AM 1.5G) e J_D é a densidade de corrente no escuro. a) dispositivo sem DIO e b) dispositivo com 3% de DIO. Temperaturas: 300 K (quadrados vermelhos), 260 K (laranja), 220 K (amarelo), 170 K (verde), 150 K (cinza escuro). Linhas sólidas coloridas são os ajustes obtidos pela Equação 17.

Fonte: Elaborada pela autora.

Os valores para μ (obtidos dos ajustes de Mott-Gurney), μ^2/k e o resultante coeficiente de recombinação k , obtidos em diferentes temperaturas, assim como os

coeficientes de Langevin calculados k_L , são exibidos na Tabela 5.1. Para obter k , usamos os valores de mobilidade obtidos no escuro, devido ao fato de que para polímeros conjugados a dependência da densidade de mobilidade só ocorre quando a concentração de portadores de carga está acima de 10^{17} cm^{-3} .^{112,121-122} Para fotovoltaicos orgânicos, em geral, estima-se que sob iluminação de 1 sol a densidade de portadores fotogerados é de cerca de 10^{16} cm^{-3} . Isso porque a taxa de geração G está em torno de $10^{22}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$,^{63,125} e a vida útil dos portadores de carga em torno de alguns microssegundos.¹²⁶ Portanto, podemos assumir com confiabilidade que a mobilidade do portador de carga é a mesma que no escuro. A mobilidade também não deve variar com o campo elétrico, uma vez que o campo elétrico, mesmo em condições de curto-circuito, não é maior que $6 \times 10^4 \text{ V/cm}$, e está abaixo do valor limite aceito para o efeito Poole-Frenkel.¹²⁷⁻¹²⁹

Tabela 5.1 - Valores de μ , μ^2/k , k e k_L para os dispositivos PTB7-Th:PC₇₁BM sem DIO e com 3% de DIO para diferentes temperaturas.

	$\mu (\times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$		$\mu^2/k (\times 10^2 \text{ cm} \cdot \text{V}^2 \cdot \text{s}^{-1})$		$k (\times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$		$k_L (\times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	
T (K)	Sem DIO	3% de DIO	sem DIO	3% de DIO	sem DIO	3% de DIO	sem DIO	3% de DIO
300	3,81	4,03	3,96	35,40	3,66	0,45	4,30	4,50
260	2,27	3,23	2,36	19,05	2,18	0,54	2,56	3,6
220	0,99	2,05	0,97	9,07	1,01	0,46	1,12	2,3
170	0,15	0,94	0,13	1,85	0,17	0,48	0,17	1,06
150	0,06	0,41	0,05	0,60	0,07	0,28	0,07	0,46

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 5.8 mostra o comportamento dos coeficientes de recombinação k em função da temperatura, para os dispositivos sem e com 3 % de DIO. O inserte da Figura 5.8 corresponde aos valores de ζ em função da temperatura. Dois pontos relevantes podem ser obtidos a partir deste resultado: a ação do aditivo DIO na morfologia do filme causa uma diminuição do coeficiente de recombinação (k) em aproximadamente uma ordem de grandeza à temperatura ambiente (300 K), e k praticamente não varia com a temperatura para o dispositivo com DIO. Por outro lado, o fator de redução ζ é maior para o dispositivo sem DIO e praticamente não varia com a temperatura. Com DIO, ζ é em torno de 0,65 a 150 K e diminui à medida que a temperatura aumenta, sendo em torno de 0,1 a 300 K. Valores semelhantes para ζ também são encontrados para Heiber e co-autores em dispositivos

semelhantes.¹³⁰ A diminuição de k devido à ação de aditivos, como mostrado na Figura 5.8, foi prevista por alguns autores.^{104-105,107} Além disso, muitos estudos mostraram que, para células solares orgânicas BHJs, um fator de redução do coeficiente de recombinação (ζ) precisa ser levado, em consideração, e que ζ é dependente da temperatura.^{66,131} No entanto, para explicar o resultado da não dependência de k com a temperatura para dispositivos PTB7-Th:PC₇₁BM com DIO, é necessário que ζ de alguma forma compense o aumento da mobilidade com a temperatura, já que a temperatura e a mobilidade são os fatores determinantes no coeficiente de Langevin (k_L).

Figura 5.8 - Coeficientes de recombinação (k) em função da temperatura, para o dispositivo sem DIO (círculos pretos) e para dispositivo com 3 % de DIO (quadrados vermelhos). O inserte da Figura corresponde aos valores de ζ (fator de redução de recombinação) em função da temperatura, para o dispositivo sem DIO (círculos pretos) e para dispositivo com 3 % de DIO (quadrados vermelhos).

Fonte: Elaborada pela autora.

Hilczer e Tachiya propuseram um modelo de recombinação baseado na teoria de Langevin,¹³² que também leva em conta o modelo de recombinação Braun-Onsager.⁶¹ Em seu modelo, eles assumem que os portadores positivos e negativos recombinaem quando são separados por uma distância finita R (em um estado CT), e que eles são separados muitas vezes antes da recombinação final. Neste cenário, o fator de redução de recombinação ζ pode ser dado aproximadamente por:

$$\zeta = \frac{\kappa_r}{\kappa_r + \kappa_s} \quad (18)$$

onde κ_r é a taxa de recombinação para o estado CT, e κ_s é a taxa na qual um estado CT se separa em elétron livre e buraco. Ou seja, se κ_r for muito maior que κ_s , ζ está perto de 1, que é o caso observado em dispositivos sem DIO. Por outro lado, o resultado obtido para o dispositivo com DIO indica que κ_r deve ser de aproximadamente uma ordem de grandeza menor que κ_s , pelo menos à temperatura ambiente. Neste último caso, pode-se concluir que a fragmentação e a consequente interpenetração dos aglomerados de PC₇₁BM na matriz polimérica faz com que a dissociação dos CTs seja cerca de dez vezes mais rápida que o tempo de recomposição dos estados CTs. Em outras palavras, a fragmentação dos agregados PC₇₁BM aumenta a área de contato entre o PTB7-Th e os segmentos de PC₇₁BM e, consequentemente, o número de portadores de carga dissociada.

Figura 5.9 - Espectros de absorção normalizados em função da energia (eV) para os filmes de P3HT (curva em vermelha) e PTB7-Th (curva em cinza).

Fonte: Elaborada pela autora.

Uma aparente contradição surge quando se compara valores de ζ dos dispositivos PTB7-Th:PC₇₁BM com os de P3HT:PC₆₀BM. Enquanto o valor que obtivemos para o dispositivo PTB7-Th:PC₇₁BM com DIO não foi inferior a 10^{-1} , o relatado na literatura para P3HT: PC₆₀BM é em torno de 10^{-3} .¹³³ Por outro lado, o J_{sc}

para o dispositivo de PTB7-Th:PC₇₁BM é sempre superior ao fornecido pelo dispositivo de P3HT:PC₆₀BM. Essa aparente inconsistência pode ser explicada em parte pela diferença entre *gaps* eletrônicos (E_g) dos polímeros. Ou seja, devido ao menor *gap* eletrônico ($\sim 1,6$ eV) do PTB7-Th, este polímero colhe cerca de 40% mais fótons do espectro solar do que o P3HT, cujo valor do *gap* eletrônico é em torno de 2,0 eV. A Figura 5.9 mostra os espectros de absorção normalizados em função da energia (eV) para um filme de P3HT e para um filme de PTB7-Th.

5.2 Conclusão

Neste estudo, demonstramos que a adição do aditivo DIO realmente modifica a morfologia dos filmes finos PTB7-Th:PC₇₁BM, e em consequência, a resposta fotovoltaica de um dispositivo com estrutura ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al melhora consideravelmente. Realizamos medidas J - V no escuro e sob iluminação (1 sol) dos dispositivos (sem DIO e com 3% de DIO) variando a temperatura. Destas curvas, obtivemos os parâmetros J_{sc} , FF , V_{oc} e calculamos a eficiência, para o intervalo de temperatura, e observamos que tanto os parâmetros J_{sc} , FF e PCE mostraram uma forte dependência com a temperatura, porém isto não foi observado para a tensão de circuito aberto (V_{oc}). A partir dos ajustes obtidos pelas medidas de J - V no escuro e sob iluminação, utilizando a equação de Mott-Gurney e uma expressão analítica para a fotocorrente, respectivamente, estabelecemos um breve estudo da evolução da mobilidade de carga (μ), analisamos o coeficiente de recombinação (k), bem como o fator de redução de recombinação (ζ). Com a ajuda de imagens de AFM, verificamos uma modificação evidente na morfologia dos filmes de camada ativa, e associamos essa alteração morfológica com a mudança no desempenho dos dispositivos. Conclui-se que a ação do aditivo DIO atua principalmente na diminuição do fator de redução ζ , e que essa redução está muito provavelmente associada à fragmentação dos agregados de PC₇₁BM. Essa fragmentação de alguma forma favorece a taxa de dissociação dos estados CT em detrimento da taxa de recombinação. Além disso, verificou-se que filmes mais rugosos de PTB7-Th:PC₇₁BM tendem a gerar mais centros de recombinação, contribuindo assim para a diminuição do valor da densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}).

6 ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

Embora seja inquestionável o avanço da tecnologia das células solares orgânicas nos últimos anos,⁵ algumas dificuldades ainda persistem para que elas se tornem comercialmente viáveis. Como já mencionado anteriormente, um dos obstáculos a ser superado, além do necessário aumento da eficiência, é o tempo de vida útil desses dispositivos fotovoltaicos.¹³⁴ A diminuição do tempo de operação é causada pela exposição do dispositivo à atmosfera ambiente, sobretudo devido à ação da umidade (H_2O) e do oxigênio (O_2).¹³⁵ A Figura 6.1 ilustra uma situação de uma célula solar orgânica com estrutura ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al exposta à atmosfera ambiente e sob irradiação. As células solares orgânicas quando expostas a estas condições sofrem perdas significativas nos parâmetros de densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), na tensão de circuito aberto (V_{oc}) e no fator de preenchimento (FF),¹³⁶ e em consequência disto o seu tempo de operação é muito reduzido, porém as causas destas perdas ainda não foram bem definidas. Muitos estudos têm indicado que esses efeitos são causados devido à interação entre as moléculas de oxigênio e as moléculas dos polímeros conjugados.¹³⁷ Os efeitos da ação do oxigênio por um lado oxida os eletrodos e por outro age como dopante ao polímero eletrônico, e com o concomitante efeito da luz provoca o efeito da foto-oxidação, que resulta numa degradação irreversível.^{138–141} Além disso, um estudo recente realizado por Lee e colaboradores¹⁴² mostraram que o derivado de fulereno (PCBM) que atua como aceitador de elétrons, também sofre foto-oxidação em sua estrutura química, efeito este que altera significativamente o transporte de carga e a cinética de recombinação.

A oxidação das camadas que compõem uma OPV pode causar várias alterações dentro do material, tais como a redução da mobilidade, alteração na função trabalho de alguns materiais, aumento dos estados de armadilha, como também provocar defeitos de interfaces.^{10–11,121,143} Uma estratégia que vem sendo estudada para superar a degradação do dispositivo é utilizar o método de encapsulamento, que tem como objetivo atuar como uma barreira de proteção para a difusão do oxigênio nas camadas da OPV, evitando desta forma qualquer mecanismo de degradação ocasionados por este agente externo.¹⁴⁴ No entanto, a aplicação deste método de proteção aumenta o custo de fabricação do dispositivo, o que torna inviável este tipo de tecnologia para a comercialização. Em geral, os

mecanismos de degradação das OPVs ainda são bastante complexos, o que torna um desafio melhorar o tempo de vida de operação destes dispositivos. Deste modo, compreender estes mecanismos e melhorar a estabilidade intrínseca das células solares orgânicas é, portanto, de suma importância para a sua comercialização.

Figura 6.1 - Diagrama esquemático de alguns fatores (umidade, oxigênio e irradiação) que limitam a estabilidade dos OPVs.

Fonte: Elaborada pela autora

Este capítulo apresenta um estudo da degradação de uma célula solar orgânica com estrutura ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th/PC₇₁BM/Ca/Al exposta por 43 horas em atmosfera ambiente. Neste estudo realizamos medidas de J - V (no escuro e sob iluminação) e obtemos os parâmetros fundamentais da célula (J_{sc} , V_{oc} , FF e eficiência) em função do tempo de exposição do dispositivo ao ar. Das curvas de J - V no escuro obtemos a mobilidade de carga (μ) e das curvas de J - V sob iluminação realizamos ajustes utilizando a equação do circuito equivalente (Equação 19), no qual obtemos os valores da resistência em série (R_s) e em paralelo (R_p). As curvas de fotocorrente (J_{ph}) obtidas experimentalmente em função do tempo de exposição da OPV no ar foram analisadas utilizando uma equação analítica (Equação 17), e por meio deste ajuste obtemos os parâmetros μ^2/k , e a partir destes valores foi possível obter o coeficiente de recombinação k e o fator de redução de recombinação ζ . Para identificar qual tipo de recombinação ocorre para uma célula solar orgânica sobre

efeito de degradação, realizamos medidas de J - V sob diferentes intensidades de luz (de 1 sol para aproximadamente 0,1 sol), e obtivemos mediante a relação J_{sc} vs I_0^α o valor do expoente α . As células solares orgânicas foram fabricadas em atmosfera controlada de nitrogênio, entretanto medidos em atmosfera ambiente. A camada ativa (PTB7-Th/PC₇₁BM) do dispositivo em estudo foi preparada com 3% de DIO, conforme o procedimento descrito na seção 3.3.

6.1 Caracterização elétrica

A degradação da célula solar orgânica com estrutura do tipo ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th/PC₇₁BM/Ca/Al foi investigada através de medidas de J - V no escuro e sob iluminação de 1 sol (100 mW/cm²) em diferentes momentos durante sua exposição ao ar. Primeiramente, o dispositivo foi medido em atmosfera de nitrogênio dentro do porta-amostra (Figura 3.10a), e posteriormente para a realização das medidas em atmosfera ambiente o porta-amostra foi aberto garantindo que o dispositivo ficasse exposto ao ar. Durante o período de 43 horas, em intervalos de hora em hora, realizamos a caracterização elétrica do dispositivo. Vale resaltar que para o estudo da degradação do dispositivo não utilizamos luz contínua durante a exposição da OPV ao ar, o dispositivo só esteve em contato com a luz durante as medidas J - V sob iluminação. A Figura 6.2 mostra as medidas de J - V no escuro em escala semilogarítmica (Figura 6.2a), e em escala linear (Figura 6.2b), para os tempos de 0 h, 4 h, 7 h, 20 h, 25 h e 43 h da OPV em condições de operação no ar. A imagem no canto superior esquerdo da Figura 6.2b apresenta uma fotografia capturada com uma câmera digital do dispositivo após 43 horas de exposição ao ar.

Podemos observar (Figura 6.2a) que as curvas de J - V no escuro não apresentam mudanças relevantes, e consequentemente o fator de retificação do dispositivo quando comparado com a medida realizada em atmosfera de nitrogênio (linha tracejada) não se altera em todo intervalo de medida, ou seja, o dispositivo manteve uma boa retificação de cinco ordens de grandeza (10⁵), o que indica que o oxigênio não teve um efeito prejudicial para o dispositivo fotovoltaico no escuro (diodo). Porém, nota-se que existe um deslocamento da curva J - V nos intervalos de voltagem de - 0,15 V à - 0,05 V (4h até 43 h), que possivelmente pode ter ocorrido devido a algum tipo de acúmulo de carga em alguma interface do dispositivo. Além

disso, este efeito nem sempre é observado durante as medidas de J - V no escuro em dispositivos com mesma arquitetura medidos em condições ambientais.

Figura 6.2 - Medidas de J - V no escuro da célula solar orgânica (ITO:PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al) em atmosfera de nitrogênio e variando o tempo de exposição ao ar em um intervalo de 43 horas. a) Em escala semi-logarítmica. b) Em escala linear. O inserte da Figura b) corresponde a uma fotografia do dispositivo após 43 horas de exposição ao ar.

Fonte: Elaborada pela autora.

As curvas de J - V em escala linear exibidas na Figura 6.2b indicam que a densidade de corrente no modo direto teve uma pequena diminuição de acordo com o tempo de exposição do dispositivo à atmosfera ambiente. A imagem do dispositivo após 43 horas no ar (Figura 6.2b) mostra o quão é devastador a degradação causada pela umidade e oxigênio das camadas que compõem a célula solar orgânica, principalmente na região da camada ativa e dos eletrodos metálicos (cálcio e alumínio). Provavelmente, o oxigênio e a água penetram lateralmente nas camadas da OPV, levando à degradação química da camada ativa, das camadas interfaciais (PEDOT:PSS) e dos eletrodos. Entretanto, estes efeitos não foram suficientes para causar algum tipo de dano ao dispositivo na condição de diodo (medido no escuro).

Em paralelo com as medidas J - V no escuro realizamos medidas de J - V sob iluminação de 1 sol (100 mW/cm^2). As curvas J - V sob iluminação em diferentes horas de exposição do dispositivo ao ar são mostradas na Figura 6.3.

Figura 6.3 - Curvas de J - V sob iluminação de 1 sol (100 mW/cm^2) para um dispositivo exposto ao ar em um intervalo de tempo de 0 a 43 horas.

Fonte: Elaborada pela autora.

As curvas J - V sob iluminação (Figura 6.3) mostram que tanto a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) quanto o fator de preenchimento (FF) diminuíram com

o tempo de exposição do dispositivo ao ar, o que ocasionou uma perda de eficiência. Esta diminuição também foi observada por outros autores para um dispositivo de PBDTT-EFT:PC₇₁BM com estrutura invertida ITO/PEIE/PBDTT-EFT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag.¹⁴⁵ Para o dispositivo em estudo, o valor de J_{sc} sofreu uma redução de cerca de 50 %, passando de 14,22 mA/cm² (atmosfera de nitrogênio - 0 h) para 7,72 mA/cm² (43 horas no ar) e o fator de preenchimento de 62,1 % para 46,8 %. Em consequência disto, a eficiência também teve seu valor drasticamente reduzido, de 7,0 % para 2,8 %, cerca de 40 % de redução. Este resultado indica que a presença de oxigênio e água nas camadas do dispositivo são os principais responsáveis pela variação dos parâmetros J_{sc} e FF . Porém, esta mudança não ocorreu para os valores de tensão de circuito aberto (V_{oc}). Vários estudos demonstraram que, em geral, os valores esperados de V_{oc} dependem da diferença dos níveis de energia entre o HOMO do material doador e o LUMO do material aceitador e ($V_{oc} \approx \frac{1}{e}(E_{HOMO}^D - E_{LUMO}^A)$).¹⁴⁶ Desse modo, podemos dizer que possivelmente o V_{oc} não tenha sofrido mudanças consideráveis ao longo do tempo de exposição, pelo fato do oxigênio ou da umidade não alterarem os valores dos níveis energéticos dos materiais que compõem a camada ativa do dispositivo, sendo o valor do nível HOMO do PTB7-Th de aproximadamente 5,2 eV e o nível LUMO do PC₇₁BM é de 4,3 eV. A Figura 6.4 mostra as mudanças ocorridas nos parâmetros extraídos das curvas J - V sob iluminação de 1 sol (Figura 6.3) em função das horas de exposição da OPV no ar.

Observa-se na Figura 6.4a e 6.4c que os valores de J_{sc} e FF diminuem linearmente com o tempo de exposição do dispositivo ao ar. Este fenômeno pode estar relacionado à redução da taxa de transporte de carga dentro da camada ativa PTB7-Th:PC₇₁BM.¹⁴⁷ É reportado na literatura que a diminuição do FF está relacionada com a dopagem dos materiais que compõem a camada ativa, principalmente a dopagem do polímero, originada pela ação do oxigênio. Em consequência disto, ocorre um aumento na concentração de buracos, o que resulta em um maior número de estados de armadilhas mais profundas.^{148,149} A criação de estados de armadilha também limita a condutividade, e em consequência disto ocorre a diminuição da densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), como foi observado nas curvas de J - V sob iluminação (Figura 6.3).

Figura 6.4 - Parâmetros obtidos das curvas J - V sob iluminação para diferentes horas de exposição do dispositivo ao ar. a) Densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) em função do tempo de exposição ao ar. b) Tensão de circuito aberto (V_{oc}) em função do tempo de exposição ao ar. c) Fator de preenchimento (FF) em função do tempo de exposição ao ar. d) Eficiência (PCE) em função do tempo de exposição ao ar.

Fonte: Elaborada pela autora.

Um outro fenômeno observado em alguns trabalhos é o aparecimento de uma curva de J - V em forma de "S" (*S-kink curve*), devido à oxidação do eletrodo metálico (Ca/Al), porém não observamos este efeito dentro da escala de tempo de degradação considerada (até 43 horas).¹⁵⁰ Contudo, nota-se na curva de J - V sob iluminação de 43 horas de exposição uma leve torção, aparentemente o início do aparecimento de uma curva "S". Este efeito tem sido relatado como uma consequência de acúmulo de portadores de carga dentro do dispositivo.¹⁵¹⁻¹⁵² Em suma, os efeitos observados nas medidas de J - V sob iluminação mostraram que

mesmo na ausência de luz contínua e somente com o dispositivo exposto ao oxigênio os parâmetros J_{sc} e FF diminuíram drasticamente, mostrando que o material fotoativo também é bastante vulnerável somente na presença de oxigênio e umidade. Porém na literatura, alguns trabalhos mostraram que esta diminuição estaria relacionada com a degradação da camada fotoativa, devido à exposição do dispositivo à atmosfera de oxigênio sob luz contínua.^{145,153}

6.2 Obtenção dos valores de resistência em série e em paralelo usando o modelo de circuito equivalente

Embora o modelo de circuito equivalente tenha sido originalmente desenvolvido para células solares inorgânicas, este modelo vem sendo aplicado a células solares orgânicas.¹⁵⁴ A célula solar é representada por um circuito equivalente composto de uma fonte de corrente, um diodo e duas resistências: a resistência em série (R_s) e a resistência em paralelo (R_p). A Figura 6.5 mostra o desenho desse circuito.

Figura 6.5 - Circuito equivalente para o dispositivo sob iluminação, composto por um diodo, uma resistência em série (R_s), uma resistência em paralelo (R_p) e uma fonte de corrente.
Fonte: Elaborada pela autora.

A curva característica J - V de uma célula solar do tipo heterojunção, tomando como base o circuito equivalente da Figura 6.5, é dada pela superposição da equação Schottky do diodo, com a correção dos efeitos das resistências em série (R_s) e em paralelo (R_p), com a fotocorrente gerada sob iluminação, como expressa pela equação:

$$J = J_0 \left[\exp \left(\frac{qV + R_s JA}{kT} \right) - 1 \right] + \frac{V + R_s JA}{R_p} - J_{ph} \quad (19)$$

Nessa equação, J_0 é a corrente de saturação reversa, V é a voltagem aplicada, k a constante de Boltzmann, T a temperatura, A a área do dispositivo, e J_{ph} a fotocorrente. Os parâmetros J_0 , J_{ph} , R_s e R_p podem ser extraídos da curva de J - V sob iluminação de um dispositivo, ajustando o modelo aos dados experimentais. Neste caso, a comparação de curvas de J - V entre diferentes dispositivos ou de um dispositivo em diferentes condições de funcionamento, utilizando o modelo de circuito equivalente indica as diferenças fundamentais nas características elétricas do dispositivo, que possivelmente estão relacionadas a esses parâmetros. Desta forma, as curvas de J - V sob iluminação da Figura 6.3 foram ajustadas utilizando a equação 19, e são mostradas na Figura 6.6.

Figura 6.6 - Curvas de J - V sob iluminação ajustadas utilizando a Equação 19 do dispositivo exposto ao ar de 0 até 43 horas.

Fonte: Elaborada pela autora.

Dos ajustes da Figura 6.6, extraímos os valores das resistências em série e em paralelo em para cada tempo de exposição do dispositivo ao ar, conforme mostra a Figura 6.7.

Figura 6.7 - Valores obtidos dos ajustes das curvas de J - V sob iluminação utilizando a equação 19 para 0 h, 4 h, 7 h, 20 h, 25 h e 43 h de exposição do dispositivo ao ar. a) resistência em série (R_s). b) resistência em paralelo (R_p).

Fonte: Elaborada pela autora

Na Figura 6.7a, podemos notar que a resistência em série (R_s) aumenta de $1,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para $14 \Omega \cdot \text{cm}^2$ de acordo com o tempo de exposição do dispositivo ao ar. Este aumento no valor da resistência em série da OPV está relacionado a vários fatores.¹⁵⁵ Estudos realizados através de medidas de capacitância - voltagem (C-V) mostraram que o rápido aumento da resistência em série devido ao tempo de degradação do dispositivo pode estar relacionado a efeitos de interface, ou seja, possivelmente uma camada de isolamento é criada entre a camada ativa e o contato metálico,¹⁵⁶⁻¹⁵⁷ o que torna o dispositivo com uma maior resistividade. Este tipo de efeito está relacionado à degradação dos materiais que compõem o cátodo (cálcio e alumínio) que são altamente reativos com o oxigênio por apresentarem baixa função trabalho.¹⁵⁸⁻¹⁵⁹ Por este motivo, o cátodo é facilmente oxidado quando exposto ao ar, e esta degradação prejudica a extração de carga nas regiões oxidadas, resultando no aumento da resistência em série e na redução da densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}). Em contrapartida, um estudo realizado por Kawano e colaboradores,¹⁰ para um dispositivo de MDMO-PPV:PCBM mostrou que o aumento da resistência em série está relacionada à degradação da camada transportadora de buracos (PEDOT:PSS) e que as propriedades de transporte (mobilidade de carga) não sofrem alterações, devido à exposição do dispositivo ao ar em um intervalo de tempo de até 24 horas (1 dia).

Os valores obtidos para a resistência em paralelo em função do tempo de exposição do dispositivo ao ar estão mostrados na Figura 6.7b. Percebe-se, que ao contrário da resistência em série, a resistência em paralelo (R_p) sofreu uma diminuição durante as primeiras 43 horas, sofrendo um decréscimo de $1220 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (0 h) para $670 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (43 h), ou seja, cerca de 50 % de perda. Estes resultados nos mostram que a diminuição dos valores da R_p e o aumento dos valores da R_s são um dos responsáveis pela diminuição da densidade de curto circuito (J_{sc}) e do fator de preenchimento (FF), conforme mostra a Figura 6.4a e 6.4c. Vale ressaltar que um alto FF é esperado quando o OPV possui tanto uma R_s baixa quanto uma R_p alta.¹⁶⁰

6.3 Estudo da mobilidade de carga em relação a degradação do OPV

Um dos elementos cruciais que afeta os parâmetros fotovoltaicos do dispositivo é a mobilidade de carga dos portadores (elétrons e buracos). Para verificar se a causa das perdas nos parâmetros J_{sc} e no FF está relacionada com a mobilidade de carga dos portadores (μ), calculamos esta propriedade intrínseca a partir dos ajustes das curvas J - V no escuro (Figura 6.2), empregando o método de SCLC (Corrente Limitada por Carga Espacial) dado pela equação de Mott-Gurney¹¹⁰ (Equação 16). Em concordância com o que foi observado anteriormente nas medidas de J - V no escuro, a densidade de corrente (J_D) no modo direto (Figura 6.2a) não exibiu alteração significativa em relação ao tempo de exposição do OPV à atmosfera ambiente. Desta forma, os ajustes foram feitos para as curvas com tempos de 0 h, 20 h e 43 h de exposição, conforme mostra a Figura 6.8. Os valores de mobilidade de carga extraídos estão apresentados na Tabela 6.1.

Figura 6.8 - Curvas J - V no escuro medidas com o dispositivo em atmosfera inerte de nitrogênio (0 h), 20 horas e 43 horas em atmosfera ambiente.

Fonte: Elaborada pela autora

Dos valores obtidos para a mobilidade de carga (Tabela 6.1) no intervalo de tempo de exposição da OPV (0 h até 43 h no ar) não foi observado alteração considerável. Podemos, então, concluir que a mobilidade dos portadores de carga não é alterada pela presença de fatores externos como o oxigênio e a água, como já foi observado em outros trabalhos.¹⁶¹ Logo, não se pode afirmar que as mudanças ocorridas nos parâmetros estejam diretamente relacionadas à alguma alteração na mobilidade de carga dos portadores.

Tabela 6.1 - Valores obtidos para a mobilidade através das curvas de J - V no escuro, utilizando a Equação de Mott-Gurney (Equação 16).

Tempo de exposição da OPV ao ar	Mobilidade de carga ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
0 h	$3,97 \times 10^{-4}$
20 h	$3,05 \times 10^{-4}$
43 h	$2,52 \times 10^{-4}$

Fonte: Elaborada pela autora.

Uma outra maneira de se obter a mobilidade de carga dos portadores é através das medidas de Foto-CELIV, conforme foi descrito na seção 3.4.4. Neste mesmo dispositivo, realizamos as medidas de CELIV e Foto-CELIV, a fim de verificar os valores de mobilidade obtidos anteriormente. Cada gráfico da Figura 6.9 corresponde a uma medida de CELIV e Foto-CELIV para um dispositivo com

diferentes tempos de exposição ao ar: de não exposto até 43 horas de exposição. Para ambas as medidas utilizamos $V(t) = \frac{1}{40} 10^6 t$, com amplitudes de 1,0 V ou 1,5 V, $V_{\text{offset}} = 0$ mV, um tempo de atraso entre duas rampas consecutivas de 4 μ s, e a taxa de aumento da voltagem aplicada A está indicada nos respectivos gráficos de densidade de corrente (J) em função do tempo (Figura 6.9). Os detalhes das medidas de CELIV e Foto-CELIV estão descritas na seção 3.4.4.

Nas medidas de CELIV para todos os casos (linha cinza escuro), observa-se uma corrente estacionária, o que indica que não houve injeção de cargas pelos eletrodos. Além disso, não foi detectada nenhuma carga extraída do dispositivo. Este resultado demonstra que nenhuma alteração devido à exposição do dispositivo ao ar ocorreu no dispositivo. Por outro lado, para as medidas de Foto-CELIV, a incidência de um pulso de luz gerou cargas móveis no interior do dispositivo, as quais foram extraídas pela ação do campo elétrico, devido à aplicação da rampa $V(t)$, como mostram as medidas de Foto-CELIV da Figura 6.9 (curvas coloridas), também para diferentes tempos de exposição do dispositivo ao ar. As medidas de Foto-CELIV mostram que a densidade de corrente produzida pela segunda rampa é praticamente constante em todos os casos. Isto indica que a primeira rampa foi suficiente para extrair todas as cargas fotogeradas que não recombinaram, proporcionando uma condição favorável para o cálculo da mobilidade de carga (μ). A partir dos parâmetros obtidos pelas medidas de Foto-CELIV (Figura 6.9), calculamos a mobilidade de carga para cada tempo de exposição da OPV ao ar. Para isso fizemos uso da equação derivada para a mobilidade a partir da dinâmica de extração de portadores pela técnica CELIV,⁸⁷ de acordo com a Equação (15) descrita na seção 3.4.4. A espessura da camada ativa do dispositivo em estudo é de aproximadamente 90 nm. Os valores de mobilidade são mostrados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 - Valores obtidos para mobilidade através das medidas de Foto-CELIV.

Tempo de exposição da OPV ao ar	Mobilidade de carga ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
0 h	$4,94 \times 10^{-4}$
4 h	$5,27 \times 10^{-4}$
7 h	$4,04 \times 10^{-4}$
20 h	$5,54 \times 10^{-4}$
25 h	$5,03 \times 10^{-4}$
43 h	$4,97 \times 10^{-4}$

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 6.9 - Medidas de CELIV e Foto-CELIV em função do tempo da OPV ao ar. a) 0 h (atmosfera de nitrogênio). b) 4 h. c) 7 h. d) 20 h. e) 25 h. f) 43 h. O parâmetro A corresponde a taxa de crescimento da rampa de voltagem.

Fonte: Elaborada pela autora.

Mediante os valores encontrados para as mobilidades de carga em função do tempo de exposição da OPV ao ar (Tabela 6.2), podemos observar que não houve alterações, ou seja, a mobilidade se manteve em torno de $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, valendo $4,94 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (atmosfera de nitrogênio - 0 h) e $4,97 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para 43 h de exposição. Valores similares foram encontrados através dos ajustes das curvas J - V no escuro (Figura 6.8), utilizando a equação de Mott-Gurney (Equação 16), conforme foi mostrado na Tabela 6.1. A literatura reporta que o oxigênio cria estados que agem como armadilhas,¹⁶² reduzindo a mobilidade eletrônica dos portadores e diminuindo os valores de densidade de corrente de curto circuito e do fator de preenchimento. Nossos resultados com o dispositivo PTB7-Th:PC₇₁BM, no entanto, indicam que as perdas nos parâmetros J_{sc} e FF não devem estar diretamente relacionadas à mobilidade de carga dos portadores, tendo em vista que nenhuma alteração na ordem de grandeza desta propriedade intrínseca da OPV foi observada.

6.4 Efeito do oxigênio no coeficiente de recombinação

Os principais elementos que compõem o desempenho de uma célula solar estão relacionados à dinâmica dos portadores fotogerados, que se inicia na fotogeração de pares de elétrons-buracos (éxcitons), sofrem a perda por processos de recombinação e terminam com a extração dos portadores de carga pelos eletrodos. Desta forma, o nosso próximo estudo foi determinar o coeficiente de recombinação da célula solar orgânica em termos da sua degradação. Para isto, as curvas de fotocorrente ($J_{ph} = J_L - J_D$) foram ajustadas, empregando a equação analítica de Koster (Equação 17), descrita na seção 5.1.3, onde J_L é a densidade de corrente sob iluminação e J_D é a densidade de corrente no escuro. Os valores para o cálculo da fotocorrente foram extraídos das curvas J - V experimentais (Figura 6.2 e Figura 6.3).

Figura 6.10 - Ajustes de fotocorrente (J_{ph}) em função da voltagem para o intervalo de 0 hora até 43 horas do dispositivo em exposição ao ar.

Fonte: Elaborada pela autora.

A partir dos ajustes da Figura 6.10, obtemos os valores de μ^2/k e os coeficientes de recombinação k foram determinados a partir destes valores, juntamente com os valores de mobilidade μ obtidos por Mott-Gurney. A Figura 6.11 apresenta os parâmetros de μ^2/k e k em função do tempo de exposição do dispositivo à atmosfera ambiente, respectivamente.

Figura 6.11- a) Parâmetro μ^2/k em função do tempo de exposição do dispositivo à atmosfera ambiente. b) Coeficiente de recombinação k em função do tempo de exposição do dispositivo à atmosfera ambiente.

Fonte: Elaborada pela autora

Sabemos que após a dissociação de cargas, existem dois mecanismos que influenciam o fator de preenchimento (FF) de uma OPV: o transporte de carga e a recombinação bimolecular, ambos parâmetros dependentes da mobilidade. Porém, não foi observado nenhum tipo de mudança nos valores de mobilidade de carga (Tabela 6.1) durante o tempo de operação do dispositivo no ar, mas observamos mudanças significativas no coeficiente de recombinação k (Figura 6.11b). Desta forma, estes resultados indicam que embora os componentes da atmosfera (oxigênio e água) não tenham causado algum tipo de mudança nos valores de mobilidade de carga, a oxidação do dispositivo no período de 43 horas foi suficiente para provocar modificações consideráveis nos valores do coeficiente de

recombinação k , ou seja, o coeficiente de recombinação aumentou de acordo com o tempo de exposição da OPV no ar. Logo, a diminuição do fator de preenchimento, pode estar relacionada ao aumento no coeficiente de recombinação.

Como mencionado no Capítulo 5 e no Capítulo 2 desta tese, um fator de redução do coeficiente de recombinação (ζ) precisa ser considerado, para o caso de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Deste modo, para avaliar a influência do oxigênio nos valores de ζ , consideramos que:

$$k = \zeta k_L \quad (20)$$

sendo, k_L o coeficiente de recombinação de Langevin (Eq. 8), $k_L = e/\epsilon\epsilon_0(\mu_n + \mu_p)$. Considerando que as mobilidades de elétrons (μ_n) e buracos (μ_p) são semelhantes ($\mu_n \approx \mu_p \approx \mu$),¹¹¹ o fator de redução k pode ser determinado por:

$$\zeta = \frac{k}{2e\mu} \epsilon\epsilon_0 \quad (21)$$

Para a mobilidade de carga μ , utilizamos os valores obtidos por Mott-Gurney (Tabela 6.1). A Figura 6.12 apresenta os valores de ζ em função do tempo de exposição do dispositivo ao ar.

Figura 6.12 - Fator de redução do coeficiente de recombinação (ζ) obtido pela equação 21 em função do tempo de exposição do dispositivo ao ar.

Fonte: Elaborada pela autora.

Os valores do fator de redução de recombinação ζ aumentam com o tempo da degradação da célula solar orgânica. Como já mencionado, em alguns trabalhos ζ apresenta ser dependente da temperatura.^{66,131} Entretanto, o resultado apresentado na Figura 6.12 mostra que este parâmetro também é influenciado pela presença de oxigênio nas camadas do dispositivo (ζ aumenta com o tempo de exposição da OPV ao ar), podendo ser um dos responsáveis pela diminuição dos parâmetros fundamentais (J_{sc} , FF e PCE) da célula solar orgânica.

A relação J_{sc} vs I_0^α numa escala logarítmica define o tipo de recombinação que ocorre no dispositivo, onde o expoente α fornece a estimativa da ordem da cinética de recombinação.^{163,164} Foi bem aceito que se $\alpha = 1$, a cinética de recombinação era necessariamente de primeira ordem,¹⁶⁵ tendendo a segunda ordem quando o valor de $\alpha < 1$.¹⁶⁶ No entanto, alguns trabalhos recentes mostraram que a condição $\alpha = 1$ também pode ocorrer para a recombinação de segunda ordem.¹⁶⁷ Para identificar o tipo de recombinação dos portadores fotogerados na OPV em relação a sua degradação, realizamos medidas de J - V sob iluminação variando a intensidade de luz (I_0). Para este estudo, as medidas de J - V foram obtidas em outro dispositivo com a mesma arquitetura do anterior e mesmas condições de fabricação (seção 3.3). Após a fabricação do dispositivo, o mesmo foi medido em atmosfera de nitrogênio (0 h no ar) e posteriormente exposto em atmosfera ambiente por 43 horas. As medidas foram realizadas de hora em hora, variando a intensidade da luz solar. A variação da intensidade da luz solar foi contralada através da utilização de filtros neutros que correspondem a cinco diferentes intensidades (0,1 sol, 0,28 sol, 0,55 sol, 0,7 sol e 1 sol), ou seja, intensidades menores que 100 mW/cm². A Figura 6.13 apresenta a resposta fotovoltaica obtida nestas condições de iluminação, para o dispositivo em atmosfera de nitrogênio (Figura 6.13a) e para o dispositivo exposto por 43 horas ao ar (Figura 6.13b).

Figura 6.13 - Medidas de J - V sob iluminação variando a intensidade do sol (1 sol até 0,1 sol) para o dispositivo exposto à atmosfera de nitrogênio (0 h) e 43 horas exposto à atmosfera ambiente (oxigênio e umidade).

Fonte: Elaborada pela autora.

As curvas características J - V para diferentes intensidades de sol mostradas na Figura 6.13 evidenciam que a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) diminui significativamente com a intensidade do sol, e a tensão de circuito aberto (V_{oc}) apresenta uma variação de 0,80 V (1 sol) para 0,76 V (0,1 sol). Um maior valor de J_{sc} indica uma maior fotogeração de carga, que ocorre devido a sua dependência em função da intensidade de luz sobre o dispositivo, ou seja, quanto maior a quantidade de fótons incidentes maior a probabilidade de geração de éxciton e consequentemente maior a quantidade de portadores. Além disso, observa-se que as curvas de J - V medidas em 43 horas de exposição ao ar (Figura 6.13b) exibem uma aparente curva "S", como foi observado para o dispositivo anterior (Figura 6.3).

Das medidas apresentadas na Figura 6.13 obtemos os parâmetros J_{sc} em função da intensidade de luz (0 h e 43 h ao ar). A Figura 6.14 apresenta o gráfico de $\log J_{sc}$ vs $\log I_0$, juntamente com o ajuste linear para a obtenção do expoente α . A relação J_{sc} vs I_0^α foi obedecida para ambos os casos (0 h e 43 horas ao ar). Os valores médios dos expoentes α obtidos foram $0,99 \pm 0,08$ para o dispositivo em atmosfera inerte de nitrogênio (0 h) e $0,89 \pm 0,04$ para 43 horas do dispositivo exposto à atmosfera ambiente. Deste resultado,

podemos dizer que a taxa de recombinação bimolecular se altera sensivelmente de acordo com a exposição da OPV ao ar, como foi observado anteriormente (Figura 6.12).

Figura 6.14 - Gráfico em escala logarítmica de J_{sc} em função da intensidade de luz (I_0), para 0 h e 43 h do dispositivo exposto à atmosfera ambiente. O ajuste linear (linha preta) foi realizado para a obtenção do expoente α , cujos valores encontrados estão no canto superior esquerdo.

Fonte: Elaborada pela autora.

6.5 Conclusão

As medidas de J - V no escuro do dispositivo fotovoltaico com estrutura ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al em condições ambientais no período de 43 horas mostraram que a degradação da OPV praticamente não altera o valor da mobilidade dos portadores. Esse resultado é corroborado pelas medidas de Foto-CELIV. No entanto, as medidas de J - V sob iluminação mostraram que a degradação do dispositivo provocada pela ação do oxigênio ou da umidade ocasionou uma diminuição significativa nos parâmetros J_{sc} e FF , e em consequência disto sua eficiência foi reduzida. Mostramos que a perda nos parâmetros fotovoltaicos do dispositivo pode estar diretamente relacionada ao aumento da resistência em série,

diminuição da resistência em paralelo, como também com o aumento nos valores do coeficiente de recombinação e do fator de redução de recombinação.

7 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Nesta tese, realizamos um estudo de células solares orgânicas do tipo BHJ com arquitetura ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al, cuja camada ativa é composta pela mistura de dois materiais: o polímero absorvedor e doador de elétrons PTB7-Th e a molécula orgânica aceitadora de elétrons PC₇₁BM. A camada ativa do dispositivo foi um dos focos principais de otimização para se obter uma célula solar com um bom desempenho fotovoltaico e também com boa reprodutibilidade. Desta forma, a primeira contribuição dessa tese foi a de estabelecer um método padrão para a fabricação de dispositivos, utilizando a mistura bifásica PTB7-Th:PC₇₁BM, uma vez que esta estrutura foi estudada pela primeira vez no Grupo de Polímeros Bernhard Gross. Para alcançar este objetivo, empregamos diferentes métodos de preparação e deposição da camada ativa, com destaque ao uso de aditivos na solução usada para a fabricação da camada ativa. Nessa etapa, testamos dois tipos de aditivos (ODT e DIO) na solução, diferentes porcentagens de DIO na solução, e estudamos a otimização da espessura da camada ativa. Concluímos que a porcentagem de 3% de DIO na solução e espessura da camada ativa em torno de 90 nm foram os melhores parâmetros para se obter células solares orgânicas com boa reprodutibilidade e com eficiências em torno de 7 %. Além disso, obtivemos uma melhora significativa na eficiência da OPV ao usar metanol (solvente polar) na limpeza da camada ativa, e assim a eficiência alcançou valores próximos a 8 %. Esta otimização será útil para trabalhos futuros. Vale ressaltar que o conhecimento adquirido durante esta etapa é importante para o aperfeiçoamento dos métodos de fabricação dos dispositivos no sentido de obter eficiências ainda melhores.

Os estudos realizados em dispositivos com arquitetura ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al, sem e com DIO, mostraram que a adição do aditivo DIO aumenta o desempenho da célula solar orgânica em consequência de uma melhora na morfologia do filme bifásico da camada ativa. Esta melhora da resposta de fotocorrente é muito provavelmente devido à fragmentação dos agregados PC₇₁BM e à sua melhor permeação na matriz polimérica do PTB7-Th, o que facilita a dissociação dos estados de transferência de carga nas interfaces PTB7-Th:PC₇₁BM. Além disso, a partir dos ajustes obtidos pelas medidas *J-V* no

escuro empregando a equação de Mott-Gurney e dos ajustes das medidas de J - V sob iluminação (1 sol) por uma equação de fotocorrente, extraímos os valores da mobilidade de carga (μ), do coeficiente de recombinação (k) e do fator de redução de recombinação (ζ), bem como sua evolução com a temperatura. Concluimos que o aditivo DIO melhora as propriedades de transporte do dispositivo e que reduz a recombinação dos portadores em uma ordem de grandeza à temperatura ambiente (300 K), e k praticamente não varia com a temperatura para o dispositivo com DIO. Estas conclusões estão de acordo com o que foi publicado na literatura recente. Nesta tese, obtivemos as curvas de variação da mobilidade e do coeficiente de recombinação com a temperatura, a partir do confronto dos resultados experimentais J - V (no escuro e sob iluminação), e também como varia o fator de redução ζ com a temperatura. Foi também estudada a ação do DIO nessas três grandezas fundamentais de uma célula solar.

Os resultados do Capítulo 6 para um dispositivo fotovoltaico com mesma estrutura do anterior exposto a condições ambientais por 43 horas, mostraram que o desempenho do dispositivo diminui drasticamente de acordo com sua degradação. Esta diminuição no desempenho fotovoltaico da célula solar orgânica é consequência das perdas irreversíveis nos parâmetros fundamentais extraídos das medidas de J - V sob iluminação, principalmente da densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) e do fator de preenchimento (FF), embora nenhum tipo de mudança tenha sido observada para o potencial de circuito-aberto (V_{oc}). Demonstramos então que os parâmetros J_{sc} e FF foram muito afetados em decorrência do aumento da resistência em série e da diminuição da resistência em paralelo, causadas entre outros efeitos pela oxidação dos eletrodos. Verificamos também que a mobilidade dos portadores não é afetada pela degradação do dispositivo. Essa conclusão foi obtida a partir dos valores de mobilidade de carga (μ) obtidos pelo ajuste das curvas de J - V no escuro através da equação de Mott-Gurney, e também a partir dos valores de μ obtidos das medidas de Foto-CELIV. Portanto, constatamos que esta propriedade intrínseca do material não sofreu nenhum tipo de mudança em função das horas de exposição do dispositivo ao ar. Em contrapartida, os valores obtidos para a razão μ^2/k tiveram uma diminuição de acordo com a degradação da célula solar orgânica, cujos valores refletiram no coeficiente de recombinação (k) e no fator de redução ζ que aumentaram com o tempo de exposição do dispositivo ao ar. Em suma, podemos dizer que de acordo com a degradação da célula solar orgânica, as

camadas que compõem o dispositivos[sofrem alterações, devido à difusão de oxigênio e umidade. Isso pode levar à geração de quantidades significativas de cargas aprisionadas, ao aumento da recombinação dos portadores, e consequentemente à diminuição do número de cargas coletadas pelos eletrodos. Deste modo, nota-se que não é simples separar as várias causas de degradação e identificar quais são dominantes. Diferentes técnicas são necessárias em conjunto, a fim de compreender todos os diferentes mecanismos de degradação e, portanto, entender quais são as causas da diminuição do tempo de operação do dispositivo em condições ambientais.

Ao longo da pesquisa dessa tese, foram levantadas questões relevantes para melhor entender todo o mecanismo de geração, recombinação, transporte e extração de portadores nas células solares do tipo BHJ (*bulk heterojunction*). Uma das mais relevantes diz respeito justamente ao uso da equação de fotocorrente no ajuste das curvas J - V sob iluminação. Essa equação é derivada considerando-se que tanto as mobilidades dos portadores quanto o coeficiente de recombinação mantêm-se os mesmos ao longo do quarto quadrante (região de ajuste), ou seja desde a voltagem nula aplicada até V_{oc} . Isso quer dizer que essas grandezas fundamentais não variam com o campo elétrico interno. Não há nenhum argumento razoável para que não ocorram tal dependência. Essa tese deixa como trabalho futuro, e desafiador, medidas de transientes de corrente (ou de voltagem) para segmentos da curva de fotocorrente, abaixo do ponto do fator de preenchimento (FF) até o ponto V_{oc} , e acima de FF até o ponto J_{sc} . Esses experimentos podem ser feitos ou por pequenos degraus de voltagem, ou por aplicação de pulsos nanométricos de luz (laser ou LEDs). Tais medidas de transiente podem ser estudadas por elaboração de corrente ou voltagem decaindo no tempo e pode ser possível delas extrair valores de mobilidade, de recombinação e de tempo de vida dos portadores em função do campo elétrico.

REFERÊNCIAS

- 1 RENEWABLES 2018 GLOBAL STATUS REPORT. 2018. Disponível em <http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2018/06/17-8652_GSR2018_FullReport_web_-1.pdf>. Acesso em: 08.06.2018.
- 2 EARTH SYSTEM RESEARCH LABORATORY: **Global monitoring division** - global Greenhouse gas reference network. 2017. Disponível em <<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/about.html>>. Acesso em: 08 jun.2018.
- 3 ALBOTEANU, I. L.; BULUCEA, C. A.; DEGERATU, S. Estimating solar irradiation absorbed by photovoltaic panels with low concentration located in Craiova, Romania. **Sustainability**, v.7, n. 3, p.2644-2661, 2015.
- 4 NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY (NREL). **Best research-cell efficiencies**. Disponível em <<https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart-20180716.jpg>>. Acesso em: 20 jul.2018.
- 5 GREEN, M. A. et al. Solar cell efficiency tables (version 52). **Progress in Photovoltaics: research and applications**, v. 26, n. 7, p. 427–436, 2018.
- 6 FACCHETTI, A. π -Conjugated polymers for organic electronics and photovoltaic Cell applications. **Chemistry of Materials**. v. 23, n. 3, p. 733-758, 2011.
- 7 CAO, W.; XUE, J. Recent progress in organic photovoltaics: device architecture and optical design. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 7, p. 2123-2144, 2014.
- 8 KREBS, F. C. All solution roll-to-roll processed polymer solar cells free from indium-tin-oxide and vacuum coating steps. **Organic Electronics**, v.10, n. 5, p.761–768, 2009.
- 9 ROSSANDER, L. H. et al. In-line, roll-to-roll morphology analysis of organic solar cell active layers. **Energy & Environmental Science**, v.10, n. 11, p.2411–2419, 2017.
- 10 KAWANO, K. et al. Degradation of organic solar cells due to air exposure. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.90, n.20, p.3520–3530, 2006.
- 11 CHENG, P.; ZHAN, X. Stability of organic solar cells: challenges and strategies. **Chemical Society Reviews**, v.45, n. 9, p. 2544–2582, 2016.
- 12 BIAN, L. et al. Recent progress in the design of narrow bandgap conjugated polymers for high-efficiency organic solar cells. **Progress in Polymer Science**, v.37, n. 9, p.1292–1331,2012.
- 13 BRABEC, C. J. et al. Influence of blend microstructure on bulk heterojunction organic photovoltaic performance. **Chemical Society Reviews**, v.40, n. 9, p.1185–1199, 2011.

- 14 JANSSEN, R. A. J.; NELSON, J. Factors limiting device efficiency in organic photovoltaics. **Advanced Materials**, v.25, n. 13, p.1847–1858, 2013.
- 15 SISTA, S.; HONG, Z.; CHEN, L.M.; YANG, Y. Tandem polymer photovoltaic cells—current status, challenges and future outlook. **Energy & Environmental Science**, v.4, n. 5, p.1606, 2011.
- 16 PARK, S. H. et al. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. **Nature Photonics**, v.3, p. 297–302, 2009. doi:10.1038/nphoton.2009.69
- 17 SCHARBER, M. C.; Sariciftci, N. S. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. **Progress in Polymer Science**, v.38, n. 12, p.1929–1940, 2013.
- 18 BRABEC, C. J. et al. Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. **Advanced Materials**, v.22, n. 10, p.3839–3856, 2010.
- 19 GANESAMOORTHY, R.; SATHIYAN, G.; SAKTHIVEL, P. Review: fullerene based acceptors for efficient bulk heterojunction organic solar cell applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.161, p.102–148, 2017. doi:10.1016/j.solmat.2016.11.024
- 20 CHI, D. et al. High efficiency P3HT:PCBM solar cells with an inserted PCBM layer. **Journal Materials Chemistry C**, v.2, p. 4383–4387, 2014. doi:10.1039/c4tc00003j
- 21 KARUTHEDATH, S. et al. The effect of oxygen induced degradation on charge carrier dynamics in P3HT:PCBM and Si-PCPDTBT:PCBM thin films and solar cells. **Journal Materials Chemistry A**, v. 3, n. 7, p. 3399–3408, 2015
- 22 HOU, J. et al. Bandgap and molecular energy level control of conjugated polymer photovoltaic materials based on Benzo[1,2-b :4,5-b']dithiophene. **Macromolecules**, v. 41, n. 16, p. 6012–6018, 2008
- 23 LU, L.; YU, L. Understanding low bandgap polymer PTB7 and optimizing polymer solar cells based on it. **Advanced Materials**, v. 26, n. 26, p. 4413–4430, 2014.
- 24 ZHANG, S.; YE, L.; HOU, J. Breaking the 10% efficiency barrier in organic photovoltaics: morphology and device optimization of well-known PBDTTT polymers. **Advanced Energy Materials**, v. 6, n. 11, p. 1502529, 2016.
- 25 ZHAO, J. et al. High-efficiency non-fullerene organic solar cells enabled by a difluorobenzothiadiazole-based donor polymer combined with a properly matched small molecule acceptor. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 2, p. 520–525, 2015.
- 26 CHEN, W.; ZHANG, Q. Recent progress in non-fullerene small molecule acceptors in organic solar cells (OSCs). **Journal Materials Chemistry C**, v. 5, n. 6, p. 1275–1302, 2017.
- 27 WAN, Q. et al. 10.8% Efficiency polymer solar cells based on PTB7-Th and PC71BM via binary solvent additives treatment. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 36, p.6635–6640, 2016.

- 28 TSAI, P.T. et al. Toward long-term stable and efficient large-area organic solar cells. **Chemistry & Sustainability, Energy & Materials**, v. 10, n. 13, p. 2778–2787, 2017.
- 29 CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. 8th ed. Hoboken, N J.: John Wiley & Sons, 2014.
- 30 GÜNES, S.; NEUGEBAUER, H.; SARICIFTCI, N. S. Conjugated polymer-based organic solar cells. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 4, p. 1324–1338, 2007.
- 31 VACHA, M.; HABUCHI, S. Conformation and physics of polymer chains: a single-molecule perspective. **NPG Asia Materials**, v. 2, n. 4, p. 134–142, 2010.
- 32 ALLEN, N. S. **Photochemistry and photophysics of polymer materials**. New York: John Wiley, 2010.
- 33 BRUNING, W. **Physics of organic semiconductors**. New York: Wiley VCH, 2006.
- 34 NELSON, J. Organic photovoltaic films. **Materials Today**, v. 6, n. 1, p. 20–27, 2002.
- 35 MIKHENENKO, O. V.; BLOM, P. W. M.; NGUYEN, T.Q. Exciton diffusion in organic semiconductors. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 7, p. 1867–1888, 2015.
- 36 ARAÚJO, F. L. **Estudo das propriedades ópticas e estruturais de polifluorenos por meio de espectroscopia de filmes ultrafinos e de moléculas isoladas**. 2014. 89p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- 37 KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- 38 TANG, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. **Applied Physics Letters**, v. 48, n. 2, p. 183–185, 1986.
- 39 CHAMBERLAIN, G. A. A. Organic solar cells: a review. **Solar Cells**, v. 8, n. 1, p. 47–83, 1983.
- 40 SPANGGAARD, H.; KREBS, F. C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 83, n. 2-3, p. 125–146, 2004.
- 41 YU, G. et al. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. **Science**, v. 270, n. 5243, p. 1789–1791, 1995.
- 42 PADINGER, F.; RITTBERGER, R. S.; SARICIFTCI, N. S. Effects of postproduction treatment on plastic solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 13, n. 1, p. 85–88, 2003.

- 43 DANG, M. T. et al. P3HT:PCBM, best seller in polymer photovoltaic research. **Advanced Materials**, v. 23, n. 31, p. 3597–3602, 2011.
- 44 BERGER, P. R.; KIM, M. Polymer solar cells: P3HT:PCBM and beyond. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 10, n. 1, p. 013508, 2018.
- 45 HE, Z. et al. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. **Nature Photonics**, v. 6, p. 591–595, 2012. doi:10.1038/nphoton.2012.190
- 46 LEE, H. et al. Recent advances in morphology optimization for organic photovoltaics. **Advanced Materials**, v. 30, n. 34, p. 1800453, 2018. doi: 10.1002/adma.201800453
- 47 BLOM, P. W. M. et al. Device physics of polymer device physics of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells. **Advanced Materials**, v. 19, n. 12, p.1551-1566, 2007.
- 48 GUO, J. et al. Charge generation and recombination dynamics in poly(3-hexylthiophene)/fullerene blend films with different regioregularities and morphologies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 17, p. 6154-6164, 2010.
- 49 NELSON, J. **The physics of solar cells**. Londres: Imperial College Press. 2003.
- 50 DEIBEL, C.; DYAKONOV, V. Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells. **Reports on Progress in Physics**, v. 73, p. 096401, 2010. doi: 10.1088/0034-4885/73/9/096401.
- 51 LAQUAI, F. et al. Excitation energy transfer in organic materials: from fundamentals to optoelectronic devices. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 30, n. 14, p. 1203–1231, 2009.
- 52 TAMAI, Y. et al. Exciton diffusion in conjugated polymers: from fundamental understanding to improvement in photovoltaic conversion efficiency. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 17, p. 3417-3428, 2015.
- 53 LU, L. et al. Recent advances in bulk heterojunction polymer solar cells. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 23, p. 12666–12731, 2015
- 54 YIP, H. L.; JEN, A. K.Y. Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 3, p. 5994, 2012.
- 55 VOGELBAUM, H. S.; SAUVE, G. Recently developed high-efficiency organic photoactive materials for printable photovoltaic cells: a mini review. **Synthetic Metals**, v. 223, p. 107–121, 2017. doi: 10.1016/j.synthmet.2016.12.011
- 56 YAN, C. et al. Non-fullerene acceptors for organic solar cells. **Nature Reviews Materials**, v. 3, p. 18003, 2018. doi: 10.1038/natrevmats.2018.3.

- 57 ZHU, X.Y.; YANG, Q.; MUNTWILER, M. Charge-transfer excitons at organic semiconductor surfaces and interfaces. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 11, p. 1779–1787, 2009.
- 58 GAO, F.; INGANAS, O. Charge generation in polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 38, p. 20291–20304, 2014.
- 59 ZHANG, F. et al. High photovoltage achieved in low band gap polymer solar cells by adjusting energy levels of a polymer with the LUMOs of fullerene derivatives. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 45, p. 5468, 2008.
- 60 ONSAGER, L. Initial recombination of ions. **Physical Review**, v. 54, n. 8, p. 554–555, 1938.
- 61 BRAUN, C. L. Electric field assisted dissociation of charge transfer states as a mechanism of photocarrier production. **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 9, p. 4157, 1984.
- 62 MIHAILETCHI, V. D. et al. Photocurrent generation in polymer-fullerene bulk heterojunctions. **Physical Review Letters**, v. 93, n. 21, p. 216601, 2004.
- 63 KOSTER, L. J. A. et al. Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. **Physical Review B**, v. 72, n. 8, p. 085205, 2005.
- 64 BUXTON, G. A.; CLARKE, N. Predicting structure and property relations in polymeric photovoltaic devices. **Physical Review B**, v. 74, n. 8, p. 085207, 2006.
- 65 DEIBEL, C.; WAGENPFAHL, A.; DYAKONOV, V. Influence of charge carrier mobility on the performance of organic solar cells. **Physica Status Solidi - rapid research letters (RRL)**, v. 2, n. 4, p. 175–177, 2008.
- 66 LAKHWANI, G., RAO, A. & FRIEND, R. H. Bimolecular recombination in organic photovoltaics. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 65, n. 1, p. 557–581, 2014.
- 67 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. 052104, 2006.
- 68 HAMILTON, R. et al. Recombination in annealed and nonannealed polythiophene/fullerene solar cells: transient photovoltage studies versus numerical modeling. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 9, p. 1432–1436, 2010.
- 69 MACKENZIE, R. C. I. et al. Modeling nongeminate recombination in p3ht:pcbm solar cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 19, p. 9806–9813, 2011.
- 70 ZHANG, G.; CLARKE, T. M.; MOZER, A. J. Bimolecular recombination in a low bandgap polymer:PCBM blend solar cell with a high dielectric constant. **Journal Physics Chemistry C**, v. 120, n. 13, p. 7033–7043, 2016.
- 71 LANGEVIN, M. Recombinaison et diffusion des ions gazeux. **Journal de Physique Théorique et Appliquée**, v. 4, n. 1, p. 322–333, 1905.

72 Twtnev, A. P. et al. Current overshoot in polymers under continuous irradiation. **Physica Status Solidi**, v. 132, n. 1, p. 163–170, 1992.

73 PIVRIKAS, A. et al. Bimolecular recombination coefficient as a sensitive testing parameter for low-mobility solar-cell materials. **Physical Review Letters**, v. 94, n. 17, p. 176806, 2005.

74 JUSKA, G. et al. Non-Langevin bimolecular recombination in low-mobility materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 9–20, p. 1167–1171, 2006.

75 ZHOU, Y. et al. A universal method to produce low-work function electrodes for organic electronics. **Science**, v. 336, n. 6079, p. 327–332, 2012.

76 WIENK, M. M. et al. Efficient methano[70]fullerene/MDMO-PPV bulk heterojunction photovoltaic cells. **Angewandte Chemie**, v. 42, n. 29, p. 3371–3375, 2003.

77 HOPPE, H.; SARICIFTCI, N. S. Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 1, p. 45–61, 2006.

78 LOU, S. J. et al. Effects of additives on the morphology of solution phase aggregates formed by active layer components of high-efficiency organic solar cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 51, p. 20661–20663, 2011.

79 LIAO, H.-C. et al. Additives for morphology control in high-efficiency organic solar cells. **Materials Today**, v. 16, n. 9, p. 326–336, 2013.

80 HEDLEY, G. J. et al. Determining the optimum morphology in high-performance polymer-fullerene organic photovoltaic cells. **Nature Communication**, v. 4, p. 2867, 2013. doi: 10.1038/ncomms3867.

81 LIU, F. et al. Understanding the morphology of PTB7:PCBM blends in organic photovoltaics. **Advanced Energy Materials**, v. 4, n. 5, p. 1301377, 2014.

82 LIANG, Y. et al. For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. **Advanced Materials**, v. 22, n. 20, p. 135–138, 2010.

83 KIM, W. et al. Conflicted effects of a solvent additive on ptb7:pc71bm bulk heterojunction solar cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 11, p. 5954–5961, 2015.

84 LEE, J. K. et al. Processing additives for improved efficiency from bulk heterojunction solar cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 130, n. 11, p. 3619–3623, 2008.

85 COLLINS, B. A. et al. Absolute measurement of domain composition and nanoscale size distribution explains performance in PTB7:PC71BM solar cells. **Advanced Energy Materials**, v. 3, n. 1, p. 65–74, 2013.

- 86 COUTINHO, D. J. **Estudo e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV) baseados em heterojunção de volume**. 2011. 101p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- 87 JUSKA, G.; ARLAUSKAS, K.; VILIUNAS, M.; KOCKA, J. Extraction current transients: new method of study of charge transport in microcrystalline silicon. **Physical Review Letters**, v. 84, n. 21, p. 4946–4949, 20001.
- 88 JUSKA, G. et al. Charge transport in π -conjugated polymers from extraction current transients. **Physical Review B**, v. 62, n. 24, p. 16235-16238, 2000.
- 89 OSTERBACKA, R. et al. Mobility and density relaxation of photogenerated charge carriers in organic materials. **Current Applied Physics**, v. 4, n. 5, p. 534-538, 2004.
- 90 MOZER, A. J. et al. Charge transport and recombination in bulk heterojunction solar cells studied by the photoinduced charge extraction in linearly increasing voltage technique. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 11, p. 112104, 2005.
- 91 LIAO, S. H.; JHUO, H. J.; CHENG, Y. S.; CHEN, S. A. 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.
- 92 GARNER, L. E. et al. Promoting morphology with a favorable density of states using diiodooctane to improve organic photovoltaic device efficiency and charge carrier lifetimes. **ACS Energy Letters**, v. 2, n. 7, p.1556–1563, 2017.
- 93 AMERI, T. et al. Realization, characterization, and optical modeling of inverted bulk-heterojunction organic solar cells. **Journal of Applied Physics**. v. 103, n. 8, p. 084506, 2008.
- 94 HWANG, Y.J. et al. A. Nonfullerene polymer solar cells with 8.5% efficiency enabled by a new highly twisted electron acceptor dimer. **Advanced Materials**, v. 28, n. 1, p. 124–131, 2016.
- 95 HE, Z. et al. Simultaneous enhancement of open-circuit voltage, short-circuit current density, and fill factor in polymer solar cells. **Advanced Materials**, v. 23, n. 40, p. 4636–4643, 2011.
- 96 ZHOU, H. et al. High-efficiency polymer solar cells enhanced by solvent treatment. **Advanced Materials**, v. 25, n. 40, p. 1646–1652, 2013.
- 97 TUMBLESTON, J. R. et al. The influence of molecular orientation on organic bulk heterojunction solar cells. **Nature Photonics**, v. 8, p. 385–391, 2014. doi: 10.1038/nphoton.2014.55
- 98 XIAO, S.; ZHANG, Q.; YOU, W. Molecular engineering of conjugated polymers for solar cells: an updated report. **Advanced Materials**, v.29, n. 20, p. 1601391, 2017.

- 99 VERPLOEGEN, E. et al. Effects of thermal annealing upon the morphology of polymer-fullerene blends. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 20, p. 3519–3529, 2010.
- 100 ZHANG, Y. et al. Understanding and controlling morphology evolution via dio plasticization in PffBT4T-2OD/PC71BM devices. **Scientific Reports**, v. 7, p. 44269, 2017. doi: 10.1038/srep44269
- 101 WANG, Y. et al. Toward morphological stabilization in polymer bulk heterojunction solar cells by crosslinking using an additive. **IEEE Journal Photovoltaics**, v. 6, n. 3, p. 710–718, 2016.
- 102 JAIN, N. et al. Interfacial disorder in efficient polymer solar cells: the impact of donor molecular structure and solvent additives. **Journal Materials Chemistry A**, v. 5, n. 47, p. 24749–24757, 2017.
- 103 FOERTIG, A. et al. Nongeminate and geminate recombination in ptb7:pcbm solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 9, p. 1306–1311, 2014.
- 104 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. doi: 10.1016/j.orgel.2016.04.014.
- 105 LEE, T. H. et al. A universal processing additive for high-performance polymer solar cells. **RSC Advances**, v. 7, n. 13, p. 7476–7482, 2017.
- 106 ZHENG, Y. et al. Binary solvent additives treatment boosts the efficiency of ptb7:pcbm polymer solar cells to over 9.5%. **Solar RRL**, v. 2, n. 4, p. 1700144, 2018.
- 107 GARNER, L. E. et al. Promoting morphology with a favorable density of states using diiodooctane to improve organic photovoltaic device efficiency and charge carrier lifetimes. **ACS Energy Letters**, v. 2, n. 7, p. 1556–1563, 2017.
- 108 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.
- 109 JIANG, T. et al. Random terpolymer with a cost-effective monomer and comparable efficiency to PTB7-Th for bulk-heterojunction polymer solar cells. **Polymer Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 926–932, 2016.
- 110 PAULING, L. Electronic processes in ionic crystals. By N. F. Mott and R. W. Gurney. **Journal of Physical Chemistry**, v. 45, n. 7, p. 1142–1142, 1941.
- 111 FAN, R. et al. Enhanced performance of polymer solar cells based on PTB7-Th:PC 71 BM by doping with 1-bromo-4-nitrobenzene. **Journal Materials Chemistry C**, v. 5, p. 10985–10990, 2017. doi: 10.1039/c7tc04062h
- 112 COELHOORN, R. et al. Charge-carrier concentration dependence of the hopping mobility in organic materials with Gaussian disorder. **Physical Review B**, v. 72, n. 15, p. 155206, 2005.

- 113 FISHCHUK, I. I. et al. Nondispersive polaron transport in disordered organic solids. **Physical Review B**, v. 67, n. 22, p. 224303, 2003.
- 114 BLAKESLEY, J. C.; CLUBB, H. S.; GREENHAM, N. C. Temperature-dependent electron and hole transport in disordered semiconducting polymers: analysis of energetic disorder. **Physical Review B**, v. 81, n. 4, p. 045210, 2010.
- 115 KHAN, R. U. A.; POPLAVSKYY, D.; KREOUZIS, T.; BRADLEY, D. D. C. Hole mobility within arylamine-containing polyfluorene copolymers: a time-of-flight transient-photocurrent study. **Physical Review B**, v. 75, n. 3, p. 035215, 2007.
- 116 MENSFOORT, S. L. M. et al. Hole transport in polyfluorene-based sandwich-type devices: Quantitative analysis of the role of energetic disorder. **Physical Review B**, v. 78, n. 8, p. 085208, 2008.
- 117 CRACIUN, N. I.; WILDEMAN, J.; BLOM, P. W. M. Universal arrhenius temperature activated charge transport in diodes from disordered organic semiconductors. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 5, p. 05660, 2008.
118. SCHEIN, L. B., GLATZ, D., SCOTT, J. C. Observation of the transition from adiabatic to nonadiabatic small polaron hopping in a molecularly doped polymer. **Physical Review Letter**, v. 65, n. 4, p. 472–475, 1990.
119. BÄSSLER, H. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study. **Physica Status Solidi**, v. 175, n. 1, p. 15–56, 1993.
- 120 ASHRAF, A.; DISSANAYAKE, D. M. N. M.; EISAMAN, M. D. Measuring charge carrier mobility in photovoltaic devices with micron-scale resolution. **Applied Physical Letters**, v. 106, n. 11, p. 113504, 2015.
- 121 FARIA, G. C. et al. Doping mechanism in organic devices: effects of oxygen molecules in poly(3-hexylthiophene) thin films. **Organic Electronics**, v. 57, p. 298–304, 2018. doi:10.1016/j.orgel.2018.03.014
- 122 ARCA, F.; LOCH, M.; LUGLI, P. Enhancing efficiency of organic bulkheterojunction solar cells by using 1,8-diiodooctane as processing additive. **IEEE Journal Photovoltaics**, v. 4, n. 6, p. 1560–1565, 2014..
- 123 TANASE, C.; BLOM, P. W. M.; LEEUW, D. M. Origin of the enhanced space-charge-limited current in poly(p-phenylene vinylene). **Physical Review B**, v. 70, n. 19, p. 193202, 2004.
- 124 RAUH, D.; DEIBEL, C.; DYAKONOV, V. Charge density dependent nongeminate recombination in organic bulk heterojunction solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 16, p. 3371–3377, 2012.
- 125 KANEMOTO, K.; NAKATANI, H.; DOMOTO, S. Determination of photocarrier density under continuous photoirradiation using spectroscopic techniques as applied to polymer: Fullerene blend films. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 16, p. 163103, 2014.

- 126 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, n. 22, p. 223304, 2013.
- 127 PAUTMEIER, L.; RICHERT, R.; BÄSSLER, H. Poole-Frenkel behavior of charge transport in organic solids with off-diagonal disorder studied by Monte Carlo simulation. **Synthetic Metals**, v. 37, n. 22, p. 271–281, 1990.
- 128 MOZER, A. J. et al. Charge carrier mobility in regioregular poly(3-hexylthiophene) probed by transient conductivity techniques: a comparative study. **Physical Review B**, v. 71, n. 3, p. 035214, 2005.
- 129 MOLLINGER, S. A.; SALLEO, A.; SPAKOWITZ, A. J. Anomalous charge transport in conjugated polymers reveals underlying mechanisms of trapping and percolation. **ACS Central Science**, v. 2, n. 12, p. 910–915, 2016.
130. HEIBER, M. C. et al. Measuring the competition between bimolecular charge recombination and charge transport in organic solar cells under operating conditions. **Energy Environmental Science**, v. 11, n. 10, p. 3019–3032, 2018.
- 131 ZHANG, X. et al. Understanding charge transport and recombination losses in high performance polymer solar cells with non-fullerene acceptors. **Journal Materials Chemistry A**, v. 5, n. 33, p. 17230–17239, 2017.
- 132 HILCZER, M.; TACHIYA, M. Unified theory of geminate and bulk electron–hole recombination in organic solar cells. **Journal Materials Chemistry C**, v. 114, n. 14, p. 6808–6813, 2010.
- 133 GÖHLER, C.; WAGENPFAHL, A.; DEIBEL, C. Nongeminate recombination in organic solar cells. **Advanced Electronic Materials**, p. 1700505, 2018. doi: 10.1002/aelm.201700505
- 134 DONG, W. J. ET AL. Effect of ultraviolet–ozone on ITO/P3HT interface for PEDOT:PSS-free polymer solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 109, p. 240–245, 2013. doi: 10.1016/j.solmat.2012.10.023
- 135 NIKIFOROV, M. P.; STRZALKA, J.; DARLING, S. B. Delineation of the effects of water and oxygen on the degradation of organic photovoltaic devices. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 110, p. 36–42, 2013. doi: 10.1016/j.solmat.2012.06.028
- 136 BALDERRAMA, V. S. et al. Degradation of electrical properties of PTB1:PCBM solar cells under different environments. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 125, p. 155–163, 2014. doi: 10.1016/j.solmat.2014.02.035.
- 137 ABDON, M. S. A. et al. Interaction of oxygen with conjugated polymers: charge transfer complex formation with Poly(3-alkylthiophenes). **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 19, p. 4518–4524, 1997.
- 138 RIVATON, A. et al. Light-induced degradation of the active layer of polymer-based solar cells. **Polymer Degradation Stability**, v. 95, n. 3, p. 278–284, 2010.

- 139 TURAK, A. Interfacial degradation in organic optoelectronics. **RSC Advances**, v.3, n. 18, p.6188, 2013.
- 140 SEEMANN, A. et al. Reversible and irreversible degradation of organic solar cell performance by oxygen. **Solar Energy**, v.85, n.6, p.1238–1249, 2011.
- 141 REESE, M. O. et al. Photoinduced degradation of polymer and polymer-fullerene active layers: Experiment and theory. **Advanced Functional Materials**, v.20, n. 20, p. 3476–3483, 2010
- 142 LEE, H. K. H. Et al. The role of fullerenes in the environmental stability of polymer:fullerene solar cells. **Energy & Environmental Science**, v.11, n. 2, p.417–428, 2018.
- 143 LIANG, Z.; NARDES, A.; WANG, D.; BERRY, J. J; GREGG, B. A. Defect engineering in π -conjugated polymers. **Chemistry of Materials**, v.21, n. 20, p.4914–4919, 2009
- 144 JØRGENSEN, M.; NORRMAN, K.; KREBS, F. C. Stability/degradation of polymer solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.92, p.686–714, 2008. doi:10.1016/j.solmat.2008.01.005
- 145 HUANG, W. et al. A facile approach to alleviate photochemical degradation in high efficiency polymer solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v.3, p. 16313–16319, 2015. doi:10.1039/c5ta04129e
- 146 BRABEC, C. J. et al. Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells. **Advanced Functional Materials**, v.11, n. 5, p.374–380, 2001.
- 147 JEONG, J. et al. Significant stability enhancement in high-efficiency polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells by blocking ultraviolet photons from solar light. **Advanced Science**, v. 3, n. 4, p. 1500269, 2016.
- 148 SEEMANN, A. et al. Reversible and irreversible degradation of organic solar cell performance by oxygen. **Solar Energy**, v. 85, n. 6, p. 1238–1249, 2011.
- 149 SCHAFFERHANS, J. et al. Oxygen doping of P3HT:PCBM blends: influence on trap states, charge carrier mobility and solar cell performance. **Organic Electronics**, v.11, n. 10, p.1693–1700, 2010.
- 150 WAGENPFAHL, A. et al. S-shaped current-voltage characteristics of organic solar devices. **Physical Review B**, v. 82, n. 11, p. 115306, 2010
- 151 TRESS, W. et al. Imbalanced mobilities causing S-shaped IV curves in planar heterojunction organic solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 6, p. 063301, 2011.
- 152 TRESS, W.; CORVERS, S.; LEO, K.; RIEDE, M. Investigation of driving forces for charge extraction in organic solar cells: transient photocurrent measurements on solar cells showing s-shaped current-voltage characteristics. **Advanced Energy Materials**, v. 3, n. 7, p. 873–880 2013.

153 LIM, F. J.; KRISHNAMOORTHY, A.; HO, G. W. Device stability and light-soaking characteristics of high-efficiency benzodithiophene–thienothiophene copolymer-based inverted organic solar cells with f-tio (x) electron-transport layer. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 22, p. 12119–12127, 2015.

154 CHEKNANE, A. et al. An equivalent circuit approach to organic solar cell modelling. **Microelectronics Journal**, v. 39, n. 10, p. 1173–1180, 2008.

155 YANG, H. B. et al. The degradation of indium tin oxide/pentacene/fullerene/tris-8-hydroxy-quinolinato aluminum/aluminum organic solar cell: by oxygen or moisture? **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 94, n. 5, p. 846–849, 2010.

156. BALDERRAMA, V. S. et al. Relation of polymer degradation in air with the charge carrier concentration in PTB1, PTB7, and PCBM layers used in high-efficiency solar cells. **IEEE Journal Photovoltaics**, v. 5, n. 4, p. 1093–1099, 2015.

157 GLEN, T. S. et al. Grain size dependence of degradation of aluminium/calcium cathodes in organic solar cells following exposure to humid air. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 140, p. 25–32, 2015. doi: 10.1016/j.solmat.2015.03.015.

158 MUELLER, J. The effects of oxygen on the work function of metal films. **Surface Science**, v. 69, n. 2, p. 708–711, 1977.

159 VOROSHAZI, E. et al. Influence of cathode oxidation via the hole extraction layer in polymer:fullerene solar cells. **Organic Electronics**, v. 12, n. 5, p. 736–744, 2011.

160 QI, B.; WANG, J. Fill factor in organic solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 23, p. 8972, 2013.

161 KAWANO, K.; ADACHI, C. Evaluating carrier accumulation in degraded bulk heterojunction organic solar cells by a thermally stimulated current technique. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 24, p. 3934–3940, 2009.

162 NAYAK, P. K. et al. Photovoltaic efficiency limits and material disorder. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 3, p. 6022, 2012.

163 SCHILINSKY, P.; WALDAUF, C.; BRABEC, C. J. Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 20, p. 3885–3887, 2002.

164 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, 2010.

165 COUTINHO, D. J.; FARIA, G. C.; BALOGH, D. T.; FARIA, R. M. Influence of charge carriers mobility and lifetime on the performance of bulk heterojunction organic solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 143, p. 503–509, 2015. doi:10.1016/j.solmat.2015.07.047

166 KOSTER, L. J. A.; MIHAILETCHI, V. D.; XIE, H.; BLOM, P. W. M. Origin of the light intensity dependence of the short-circuit current of polymer/fullerene solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 20, p. 203502, 2005.

167 LIU, L.; LI, G. Investigation of recombination loss in organic solar cells by simulating intensity-dependent current–voltage measurements. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.95, n. 9, p. 2557–2563, 2011166.