

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS**

**EFEITO FOTOVOLTAICO E FOTOCONDUTIVIDADE EM DISPOSITIVOS
POLIMÉRICOS**

CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Mestre em Ciências "Física Aplicada"

Orientador: Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

RM

USP/IFSC/SBI



8-2-001320

São Carlos – São Paulo
2000

Olivati, Clarissa de Almeida

“Efeito fotovoltaico e fotocondutividade em dispositivos poliméricos”/ Clarissa de Almeida
Olivati – São Carlos, 2000

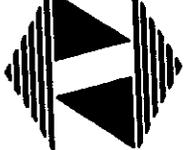
Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2000
– páginas: 111

Área: Física Aplicada

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

1. Células fotovoltaicas. 2. Polímeros condutores

I. Título



**UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 273-9333

Fax (016) 272-2218

**MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de
CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATTI APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO
CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 16 DE MARÇO DE 2000**

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria/IFSC-USP

Prof. Dr. Tomaz Catunda/IFSC-USP

Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff/FFCLRP-USP

Aos meus pais, Francisco Antonio e Maria José,
pelo amor, paciência e dedicação em todos os
momentos de minha vida. Ao Ederval, por todo
apoio nesses anos de convivência.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria pela orientação, apoio e amizade durante todo o trabalho.

A Dra. Débora Balogh pelas discussões valiosas e dedicação.

Ao Ms. Rodrigo Fernando Bianchi pela amizade, ajuda indispensável e conversas que tiveram grande influência na confecção de todo o trabalho.

Ao Prof. Dr. Roberto Onmori pelos conselhos, discussões e toda ajuda nas medidas de caracterização elétrica que sem esta não teria sido possível o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Ely Dirani pela preparação das amostras de silício.

Aos técnicos Nibio, Bertho e Ademir e a secretária Rosângela pela amizade e inestimável apoio.

Aos amigos do grupo Sarita, Luciana, Lucas, Xuxa, David, Karen, Nara, Josmary, Walterley e outros pela ótima convivência.

A Eliana e Miguel pela amizade desses anos de mestrado

Ao meu irmão Fran, minha cunhada Ana e a minha sobrinha querida Carol, pelos momentos de descontração.

Ao Ederval pelo enorme apoio, pela compreensão, paciência nos momentos de “stress”, pela dedicação, e ajuda na digitação desta dissertação, esse pequeno espaço não seria suficiente para agradecer tudo o que fez por mim.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Sumário

Lista de figuras		i
Lista de tabelas		iv
Resumo		v
Abstract		vi
Capítulo 1	Considerações gerais	1
1.1	Introdução	2
1.2	Efeito fotovoltaico	3
1.3	Células fotovoltaicas	7
1.4	Polímeros condutores	12
1.4.1	Polianilina	13
1.4.1.1	Dopagem da polianilina	14
1.4.1.2	Processabilidade	16
1.4.2	Poli (o – metoxianilina)	16
1.4.3	Poli (p – fenileno vinileno) e derivados	17

Capítulo 2	Modelos e conceitos teóricos	19
2.1	Introdução	20
2.2	Materiais semicondutores	20
2.2.1	Semicondutores intrínsecos	20
2.2.2	Semicondutores extrínsecos	23
2.2.2.1	Semicondutor do tipo n	23
2.2.2.2	Semicondutor do tipo p	25
2.3	Junção p-n	27
2.3.1	Polarização da junção	31
2.3.2	Efeito fotovoltaico em junção p-n	33
2.3.2.1	Circuito equivalente de célula fotovoltaica ideal	35
2.3.2.2	Circuito equivalente de célula fotovoltaica real	36
2.3.2.3	Parâmetros fotovoltaicos	38
2.3.2.4	Resposta Espectral	40
2.4	Fotocondução em semicondutores	41
2.5	A função trabalho e a eletroafinidade de um semicondutor	43
2.6	Contatos entre metal e semicondutor	44
2.6.1	A barreira Schottky	44
2.6.2	Contato ôhmico	47
2.7	Emissão fotoelétrica interna	49
2.8	Efeito fotovoltaico em barreira Schottky	50
2.9	Transporte eletrônico em polímeros condutores	51
2.9.1	Introdução	51
2.9.2	Polímeros condutores – Estrutura eletrônica	51

Capítulo 3	Procedimento experimental	57
3.1	Introdução	58
3.2	Síntese química da polianilina e poli (o-metoxianilina)	58
3.2.1	Síntese química da PANI de BMM	59
3.2.2	Síntese química da POMA de BMM	60
3.3	Síntese do poli(2-metoxi,5-hexiloxi 1-4fenileno vinileno)	60
3.4	Processamento de filmes	64
3.4.1	Filmes de PANI	64
3.4.2	Filmes de POMA	65
3.4.3	Filmes de MH-PPV	66
3.5	Dopagem de filmes	67
3.6	Fabricação dos dispositivos	68
3.7	Caracterização dos dispositivos	73
Capítulo 4	Resultados e discussão	77
4.1	Introdução	78
4.2	Dispositivos com Polianilina dopada	78
4.2.1	Fotocondutividade negativa	78
4.2.2	Efeito fotovoltaico	83
4.2.3	Resposta espectral do dispositivo com PANI	91
4.3	Dispositivos do tipo junção pin utilizando PANI e POMA não dopadas	94
4.4	Dispositivo com MH-PPV	99

Capítulo 5	Conclusões	103
5.1	Conclusão	104
Referências	Bibliográficas	108

Lista de figuras

Figura 1.1	Diagrama de banda de energia	4
Figura 1.2	Faixa de condutividade elétrica	6
Figura 1.3	Skylab lançado em 1973	10
Figura 1.4	Fórmula estrutural da polianilina	13
Figura 1.5	Esquema gráfico da dopagem da polianilina	15
Figura 1.6	Fórmula estrutural da poli(o-metoxianilina)	17
Figura 1.7	Esquema das fórmulas estruturais do PPV	18
Figura 2.1	Representação esquemática da estrutura	21
Figura 2.2	(a) Representação esquemática da estrutura de	24
Figura 2.3	(a) Representação esquemática da estrutura	26
Figura 2.4	Junção sobre polarização reversa	31
Figura 2.5	Junção sobre polarização direta	32
Figura 2.6	Célula solar iluminada	33
Figura 2.7	Interações possíveis de fótons incidentes	34
Figura 2.8	Circuito equivalente de uma célula solar ideal	35
Figura 2.9	Circuito equivalente de uma célula solar real	37
Figura 2.10	Característica I-V de uma célula solar	38
Figura 2.11	(a) Efeito de resistência série, e (b) efeito	39
Figura 2.12	Gráfico P x V para diferentes condições de iluminação	40
Figura 2.13	Diagrama de banda de energia contato retificador	45
Figura 2.14	Diagrama de banda de energia contato retificador	46
Figura 2.15	Diagrama de banda de energia contato ôhmico	47
Figura 2.16	Diagrama de banda de energia contato ôhmico	48
Figura 2.17	Dois possíveis processos de emissão fotoelétrica	49
Figura 2.18	Efeito fotovoltaico em barreira Schottky	50

Figura 2.19	Estrutura química do trans-poliacetileno	52
Figura 2.20	Estrutura de banda zona reduzida.	52
Figura 2.21	Estrutura eletrônica de um sóliton	54
Figura 2.22	Estrutura eletrônica de pólarons e bipólarons	56
Figura 3.1	Sistema de geração de gás de ácido clorídrico	62
Figura 3.2	Reações químicas envolvidas na síntese do MH-PPV	63
Figura 3.3	Visões lateral e frontal do dispositivo com PANI	70
Figura 3.4	Visões lateral e frontal do dispositivo com MH-PPV	70
Figura 3.5	Visões lateral e frontal do dispositivo do tipo pin	71
Figura 3.6	Esquema da montagem do sistema para medidas I-V	74
Figura 3.7	Visões do suporte de amostras	75
Figura 4.1	Amostra uniformemente dopada	80
Figura 4.2	Curva I-V característica da estrutura ITO / PANI	81
Figura 4.3	Curva I-V característica da estrutura ITO / PANI	82
Figura 4.4	Curva I-V característica da estrutura ITO / PANI	84
Figura 4.5	Curva I-V característica da estrutura ITO / PANI	86
Figura 4.6	Curva I-V característica da estrutura ITO / PANI	88
Figura 4.7	Curva I-V característica da estrutura ITO / PANI	90
Figura 4.8	Curva resposta espectral	92
Figura 4.9	Resposta espectral célula padrão	92
Figura 4.10	Eficiência quântica célula padrão	93
Figura 4.11	Curva de eficiência quântica	93
Figura 4.12	Curva I-V característica da estrutura	95
Figura 4.13	Curva I-V característica da estrutura	97
Figura 4.14	Curva I-V característica da estrutura	99
Figura 4.15	Curva I-V característica da estrutura	100

Figura 4.16	Curva I-V característica para o dispositivo	102
Figura 4.17	Curvas de fotoluminescência	102
Figura 5.1	Curva I-V característica da estrutura ITO / PANI	106

Lista de tabelas

Tabela 3.1	Parâmetros de deposição	72
Tabela 4.1	Características obtidas da curva I-V da célula ITO / PANI	82
Tabela 4.2	Características obtidas da curva I-V da célula ITO / PANI	83
Tabela 4.3	Características obtidas da curva I-V da célula ITO / PANI	85
Tabela 4.4	Características obtidas da curva I-V da célula ITO / PANI	87
Tabela 4.5	Características obtidas da curva I-V da célula ITO / PANI	89
Tabela 4.6	Características obtidas da curva I-V da célula ITO / PANI	91
Tabela 4.7	Características obtidas da célula fotovoltaica tipo pin	96
Tabela 4.8	Características obtidas da célula fotovoltaica tipo pin	98
Tabela 4.9	Características obtidas da célula ITO / MH-PPV	101

RESUMO

Os polímeros conjugados têm sido objeto de estudo nos últimos vinte anos devido à grande variação observada em sua condutividade quando sob dopagem química. A maioria dos polímeros dessa família passa de isolante, quando não dopados ou fracamente dopados, a bons condutores de eletricidade quando fortemente dopados. Em dopagens intermediárias apresentam um comportamento semicondutor, inclusive efeitos de fotocondução, fotovoltagem e luminescência. Nesse trabalho exploramos algumas dessas propriedades, mais comuns aos semicondutores inorgânicos, e mostramos que é possível obter dispositivos eletrônicos e/ou optoeletrônicos com os polímeros orgânicos. Em estruturas de diodos, tipo Schottky e pin, fabricamos e caracterizamos dispositivos fotovoltaicos com polianilina e poli(o-metoxianilina). Nesses materiais, sob fraca dopagem foi observado um efeito de fotocondução negativa. Já com o poli(2-metoxi, 5-hexiloxi-1,4fenileno vinileno) fabricamos e caracterizamos células fotovoltaicas e mostramos que esse tipo de estrutura permite a fabricação de um dispositivo reversível: fotovoltaico e eletroluminescente.

ABSTRACT

Conjugated polymers have been extensively studied in the last twenty years due to their high conductivity variation under doping. They are insulating materials when non-doped or weakly doped and good conductors when strongly doped. In intermediate doping concentration they behave as semiconductors, exhibiting photoconduction, photovoltaic and luminescent effects. In this work we explore some of these properties and we show that it is possible to fabricate electronic and/or optoelectronic devices with organic polymers. Photovoltaic diodes based on polyaniline and poly(*o*-methoxyaniline), using Schottky and pin structures, were fabricated and characterized. These materials, when weakly doped, showed a negative photoconductivity. Schottky diodes were also fabricated with poly(2-methoxy, 5-hexyloxy, 1-4 phenylene-vinylene) and besides the photovoltaic effect this device exhibited the reversible electroluminescent effect.

CAPÍTULO 1

CONSIDERAÇÕES GERAIS

1.1 – INTRODUÇÃO

A energia solar é uma das fontes mais importantes de energia recuperável, representando a única fonte de energia inesgotável da humanidade. A irradiação da energia solar na terra, sendo 5% no ultravioleta, 43% no visível e 52% no infravermelho, excede o consumo anual de energia em milhões de vezes. Por esta razão, entre outras, o desenvolvimento de dispositivos que sejam capazes de converter esta energia se torna muito importante. Uma das ferramentas mais promissoras para converter a energia solar em energia elétrica são as células solares ou fotovoltaicas.

Atualmente alguns estudos sobre efeito fotovoltaico em materiais orgânicos estão sendo realizados, pelo motivo de que células solares orgânicas teriam menor custo do que células de silício, embora semicondutores orgânicos estejam sendo estudados há mais de trinta anos ainda estamos muito distantes de entendê-los como entendemos os semicondutores inorgânicos.

O objetivo deste trabalho é a confecção de células fotovoltaicas, de polímeros condutores, investigando as suas características elétricas. Não tendo a pretensão de fazer uma célula fotovoltaica de eficiência comparável às células convencionais de silício, porém abrindo espaço para maiores investigações sobre células solares orgânicas.

1.2 - EFEITO FOTOVOLTAICO

O efeito fotovoltaico é a conversão de radiação eletromagnética em energia elétrica, que ocorre através da geração e separação das cargas pela interação da radiação com o meio material, isto ocorre com a absorção de radiação pelo material. Este efeito pode ser melhor entendido pelo trabalho de Einstein [1] sobre o efeito fotoelétrico introduzindo o conceito de fóton (quantum de energia em movimento).

O efeito fotoelétrico consiste na geração de pares elétron – buraco no interior de um material pela absorção de fótons incidentes. Uma das conseqüências deste efeito é o efeito de fotocondução, cargas elétricas livres são geradas pelos fótons da luz incidente, isto ocorre pela fotoionização interna dos átomos ou íons os quais constituem o material semiconductor. As novas cargas móveis aumentam a condutividade elétrica do material. Esse efeito não gera energia, mas pode ser aplicado em detectores de luz.

O efeito fotovoltaico, por outro lado, pode ocorrer somente quando existir uma barreira de potencial em um semiconductor iluminado, e esta barreira é encontrada, por exemplo, na interface de duas áreas com diferentes tipos de condutividade. Se este material é iluminado as cargas elétricas criadas pela luz através do efeito de fotogeração serão separadas pela barreira; portanto o efeito fotovoltaico é um processo de geração de energia elétrica. A quantidade mínima de energia para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução é particular de cada material e é equivalente a energia do *gap* de energia, usualmente medido em eV.

Para o completo entendimento dos fenômenos relacionados ao efeito fotovoltaico é necessário lançar mão do conceito dos estados de energia dos elétrons em um material. (Fig. 1.1).

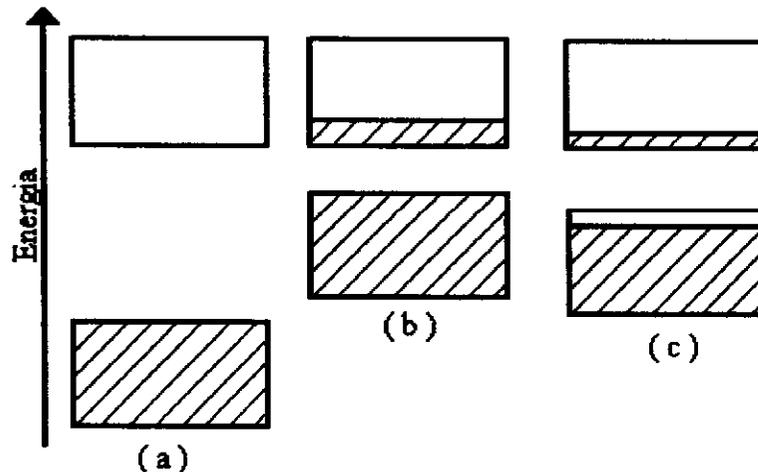


Figura 1.1 Diagramas de banda de energia para (a) isolantes, (b) metais e (c) semicondutores.

Em metais, os elétrons da banda de valência são livres e constituem um “mar” de elétrons que podem mover-se mesmo sob a aplicação de pequenos campos elétricos. A banda de condução e a da valência se sobrepõem. Em consequência, é possível promover um elétron para o próximo nível de energia com um gasto mínimo de energia e então para o próximo nível e assim por diante. Em outras palavras, é possível transferir energia cinética para os elétrons. Por isso, a condução é possível.

Uma situação diferente ocorre em um isolante, pois, nesse caso, os elétrons de valência formam fortes ligações com os átomos vizinhos. Estas ligações são difíceis de serem quebradas, e por isso, não haverá elétrons livres que possam participar da condução. Em termos da representação de

bandas de energia, isto significa que há uma banda proibida (um “*gap*” de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução). Todos os níveis na banda de valência estão ocupados por elétrons, e todos os níveis na banda de condução estão vazios, isso numa situação de temperatura absoluta igual a zero.

Visto que pequenos campos elétricos não podem elevar um elétron do nível superior da banda de valência para banda de condução, será impossível transferir energia para quaisquer dos elétrons.

O caso intermediário é o semicondutor, onde as ligações entre os átomos vizinhos são ligações covalentes. Devido à vibração térmica, entretanto, algumas ligações poderão ser quebradas a altas temperaturas. De uma ligação quebrada resulta um elétron livre capaz de conduzir eletricidade. Além disso, há agora uma lacuna onde o elétron estava antes da ligação ser quebrada.

Elétrons da banda de valência podem saltar das ligações vizinhas para a posição da lacuna e, portanto, tem-se uma condução adicional devido às lacunas. É muito fácil pensar nesta condução adicional como movimento de partículas carregadas positivamente na direção oposta aos elétrons. O conceito de lacuna é análogo àquele de uma bolha num líquido: embora na realidade é o líquido que se move, é mais fácil falar do movimento da bolha na direção oposta.

Em termos da representação das bandas de energia, a banda de energias proibidas do semicondutor não é tão grande quanto a do isolante e alguns elétrons tem a possibilidade de adquirir energia para passar da banda de valência para banda de condução, deixando em consequência uma lacuna na banda de valência. Sob a ação de um campo elétrico, os elétrons na

banda de condução e, ao mesmo tempo, as lacunas na banda de valência são capazes de ganhar energia cinética para conduzir eletricidade.

Outra maneira de se classificar os materiais é pela sua condutividade. Podemos ver na figura 1.2, as faixas de condutividade dos materiais, a condutividade dos polímeros condutores se encontra entre a dos semicondutores e dos metais.

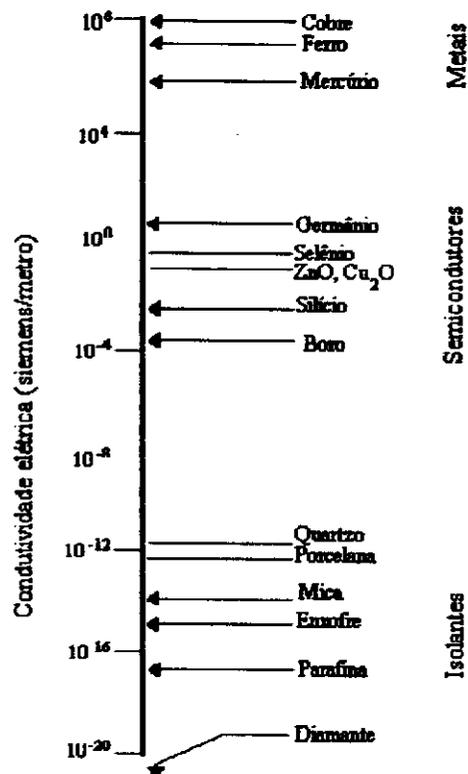


Figura 1.2 – Faixa de condutividade elétrica de materiais mais conhecidos.

1.3 - CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

O efeito fotovoltaico foi descoberto originalmente por Bequerel na primeira metade do século XIX com seu trabalho em células eletrolíticas, mais especificamente, sobre soluções aquosas ácidas com eletrodos de metal nobre. Anos antes em 1817, Berzelius identificava o elemento selênio e em 1821 prepara pela primeira vez o silício elementar. O efeito fotovoltaico foi visto pela primeira vez em um sólido no selênio, em meados de 1880 por Adams & Day. Sete anos mais tarde, Fritts descreve a primeira célula fotovoltaica de selênio e em 1914, o efeito fotovoltaico é pela primeira vez relacionado com a existência de uma barreira de potencial elétrico. Entre as duas grandes guerras, um esforço significativo para o desenvolvimento de células solares foi feito em muitos países, principalmente nos Estados Unidos, Alemanha e França. Algumas contribuições importantes também vieram da antiga União Soviética [2].

Entre os materiais mais estudados estavam principalmente o selênio e o Cu_2O . Materiais como o silício, que hoje compõe os de maior interesse na conversão fotovoltaica ainda não estavam disponíveis como materiais monocristalinos de alta pureza e dopagem controlada. Como a metalurgia de materiais semicondutores não tinha avançado suficientemente; por este motivo eram feitas apenas células solares de baixo rendimento (1% para células de Cu_2O e 1% para células de selênio).

Em 1941, o progressivo desenvolvimento da tecnologia do silício permite, então, a preparação de um dispositivo fotovoltaico de silício monocristalino pela técnica de crescimento da junção pn. Até 1953, as células solares de selênio eram os dispositivos mais eficientes que podiam

converter energia solar em energia elétrica. Devido a sua baixa eficiência, eram adequados para medidores de exposição fotográfica, mas não para a geração de energia elétrica a partir da luz do Sol.

Naquela época, nos laboratórios da companhia Bell, Chapin investigava fontes de potência para sistemas de comunicação em localidades remotas para as quais o uso direto de energia solar parecia muito interessante. Ao mesmo tempo, Fuller investigava várias maneiras para a formação de junções *pn* em silício por difusão de impurezas a altas temperaturas. Essas duas atividades foram unidas quando Pearson, que estudava junções *pn* em grandes áreas, observou que os dispositivos retificadores de potência que ele estudava eram muito sensíveis à luz [3].

A primeira célula solar de eficiência razoável, em torno de 4%, foi uma célula de silício, feita em 1954 por Pearson, Fuller e Chapin [4]. Os primeiros dispositivos testados por eles foram feitos difundindo-se lítio em silício tipo p – uma célula n sobre p – de junção planar. Devido ao coeficiente de difusão extremamente alto do lítio, estes dispositivos eram muito instáveis, mesmo à temperatura ambiente. Estudos que se seguiram à tecnologia de difusão de boro com a qual foram construídas células p sobre n com eficiência de 6% em áreas de aproximadamente 3 cm². Esta baixa eficiência era devida, principalmente, a alta resistência série (na ordem de 5 a 10 ohms) e do número excessivo de defeitos do material.

Não é uma simples coincidência que em 1954, também foi o ano que se desenvolveu a purificação de silício monocristalino. Baseado neste processo, não somente células solares de silício foram desenvolvidas, mas também o desenvolvimento da tecnologia de transístores e a moderna indústria eletrônica foram possíveis. A base da tecnologia da célula de

silício tem sido aperfeiçoada desde 1954. Em 1955, Prince publicava um artigo que relacionava a banda proibida (E_g) do semiconductor com a máxima eficiência de conversão possível. Na década de 60 a eficiência de uma célula solar de silício com iluminação de AM1 foi de 12% a 13%. A *célula violeta* de eficiência de 16 % foi anunciada em 1972. Finalmente, em 1974, uma célula de eficiência entre 18% e 19%, chamada de *célula negra* foi apresentada [5].

A primeira citação de eficiências de conversão atingida por materiais semicondutores foi publicada por Loferski, *et al* em 1956. Esforços foram feitos para desenvolver células solares de GaAs, CdTe e CdS. O efeito fotovoltaico em GaAs foi visto em 1954. Simultaneamente às células de silício, células de filmes finos de GaAs estavam sendo estudadas. Em meados da década de 70, quando a metalurgia do GaAs progrediu, o trabalho com células de GaAs monocristalino foi retomado, chegando à eficiências acima de 20% [6].

Experimentos feitos com o CdTe para o desenvolvimento de uma célula solar de filmes finos com CdTe-Cu₂Te, alcançaram eficiências em torno de 6%. Em estruturas de CdS se observou o efeito fotovoltaico já em 1932. Mas foi somente em 1954, depois da descoberta de cristais de CdS, que um largo estudo foi feito com células solares de filmes finos de CdS-Cu₂S.

A comercialização de células solares de silício começou entre os anos de 1955-1959. Em 1958 quando o primeiro satélite foi lançado, a célula de silício foi a principal fonte de energia para os satélites. O skylab utilizou células solares como fonte de energia (fig. 1.3).

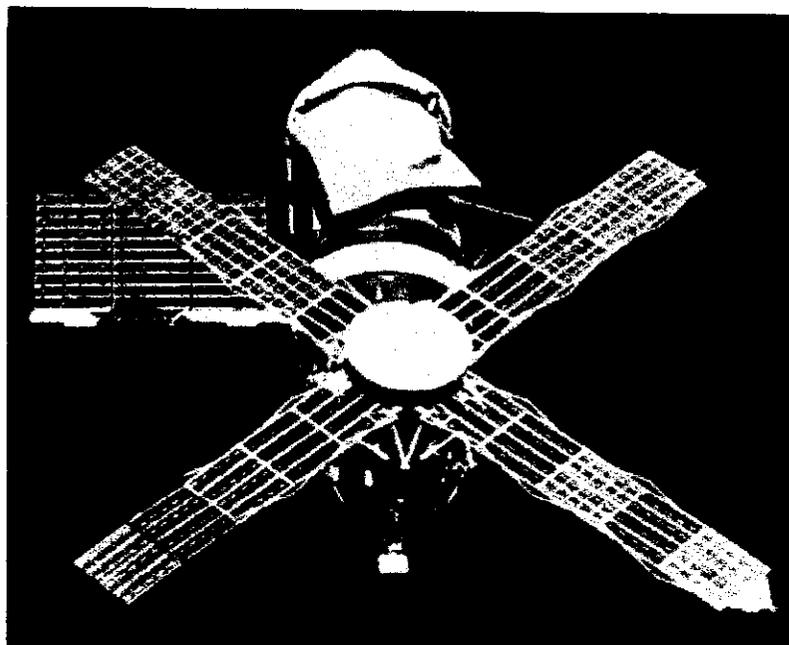


Figura 1.3 – Skylab lançado em 1973 (Potência gerada de 20 KW).

A taxa de produção mundial de células solares de silício em 1975 para o uso no espaço era em torno de 100 kW por ano, correspondendo em média 2 milhões de células ($2 \times 2 \text{ cm}^2$). Esta taxa foi mantida por 15 anos. Em 1975, pela primeira vez, mais células solares foram vendidas para o uso na Terra do que no espaço, sendo que, o uso terrestre foi insignificante em 1973, este foi um resultado importante.

Os primeiros painéis fotovoltaicos de silício produzidos no Brasil datam de 1979 e foram feitos a partir de células importadas.

Logo no início dos anos 80, uma equipe formada por pesquisadores do atual Grupo de Polímeros da FCM e do LME da Escola Politécnica, fabricou as primeiras células de silício monocristalino no Brasil. O pesquisador Antonio Fernando Beloto, que na época fez o seu mestrado no

IFQSC sobre células fotovoltaicas, hoje é um dos responsáveis pelos painéis solares que acompanham satélites brasileiros fabricados no INPE [7].

A geração de energia por dispositivos comerciais existentes custa em torno de dez vezes mais do que por métodos convencionais. Células de silício tem o custo muito alto, esforços estão sendo feitos em busca do desenvolvimento de células solares de filmes finos de baixo custo.

Em 1991, houve um grande crescimento no interesse sobre células solares de corantes sensíveis fotoeletroquímicos na aplicação em uma *nanoestrutura* de um semicondutor inorgânico (TiO₂) [8]. Por causa da grande área de superfície desse material, uma monocamada de corante (a qual faz que haja uma separação entre as cargas do corante e do TiO₂) absorve luz suficiente para se ter uma eficiência razoável, ou seja, 11% com áreas de 0,25 cm² e 6,5% com 1,6 cm². Um dos problemas deste tipo de célula foi o uso de eletrólitos líquidos, que limitavam a estabilidade do dispositivo. Outra tentativa, em termos de células solares, foi usar um material condutor amorfo, inclusive o silício amorfo.

Células fotovoltaicas orgânicas têm sido fabricadas usando polímeros conjugados, como por exemplo, o poliacetileno, poli (N-vinil carbazole), poli(o-metoxianilina), poli(p-fenileno-vinileno) e derivados do politiofeno [9-11]. Atualmente diversos tipos de materiais estão sendo estudados, para se obter células de baixo custo e de eficiência razoável, porém a eficiência destas células é ainda muito baixa [12].

1.4 POLÍMEROS CONDUTORES

Os materiais orgânicos condutores são conhecidos desde a metade do século XX, porém só na década de 70 foi descoberta as propriedades de condução em polímeros condutores conjugados; esses polímeros condutores começaram a receber maior atenção em 1977 com o trabalho de Shirakawa, Heeger e MacDiarmid mostrando ser possível aumentar a condutividade elétrica do poliacetileno de: $\sigma = 10^{-5}$ S/cm para $\sigma = 10^2$ S/cm pela exposição deste a vapores de iodo; este processo foi chamado de dopagem[13]. Em 1979, se abriu um novo campo para estudos de novos sistemas condutores poliaromáticos com o descobrimento do poli (p – fenileno) incluindo polipirrol, politiofeno e polianilina [14].

De uma maneira geral, esses polímeros são constituídos de ligações duplas C = C conjugados ou como parte de anéis heterocíclicos, apresentando condutividade em uma faixa que varia de valores de condutividade de semicondutores até metais.

O poliacetileno é ainda o polímero que registra o maior valor de condutividade, igualando-se à do cobre (10^5 S/cm). Porém, pela instabilidade térmica, ambiental e sua improcessabilidade, outros polímeros condutores têm sido investigados com o objetivo de superar estas dificuldades.

A polianilina e polímeros derivados da anilina têm a vantagem de apresentar grande estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem, além de baixo custo. Estas vantagens viabilizam várias aplicações tecnológicas que já vêm sendo desenvolvidas inclusive industrialmente [15].

Estes polímeros podem combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico, ótico e magnético semelhante ao dos metais e semicondutores inorgânicos. Por este motivo podem ser enquadrados em uma categoria dos materiais chamados de Metais Sintéticos.

1.4.1 - Polianilina

A polianilina (PANI) é provavelmente o mais antigo polímero orgânico sintético. O primeiro relato de síntese eletroquímica foi feita em 1862 [16]. Entre 1910 e 1920 um grupo inglês e um alemão estudaram a composição e estrutura de estados de oxidação da anilina. Em 1960, um mecanismo para oxidação da anilina a um octâmero foi apresentado por Mohliner [17]. Na década de 80, houve um interesse de vários grupos no mundo, já visando a condução elétrica na polianilina.

As polianilinas representam uma classe de polímeros, cuja composição química na forma de base (não dopada) é dada por uma fórmula geral do tipo:

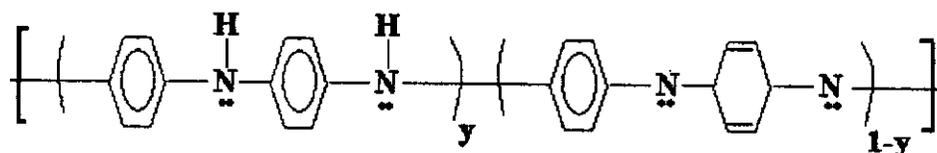


Figura 1.4 Fórmula estrutural da polianilina

composta por y e $(1-y)$ unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas respectivamente, sendo que o valor de y pode variar continuamente entre 1 para o polímero completamente reduzido (contendo somente nitrogênios amina) e zero, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênios imina). Os diferentes graus de oxidação da polianilina são designados pelos termos leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina, e pernigranilina quando y for igual a 1; 0,75; 0,5; 0,25 e 0 respectivamente.

A polianilina forma uma nova classe de polímeros condutores porque pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons (oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica. Logo, os nitrogênios imina destas espécies podem estar total ou parcialmente protonados, para se obter o polímero na forma de sal (forma dopada). A dopagem química da polianilina no estado esmeraldina é feita por protonação em solução ácida aquosa, promovendo um aumento da condutividade de cerca de 10 ordens de grandeza ($\sigma = 1$ a 5 S/cm pastilha prensada) em relação à polianilina não dopada. O estado de oxidação esmeraldina é a forma na qual, após a dopagem, a PANI alcança os maiores valores de condutividade. O grau de protonação da base depende do grau de oxidação que o polímero foi sintetizado, e do pH da solução dopante.

1.4.1.1 - Dopagem da Polianilina

Na PANI, a presença do átomo de nitrogênio permite a formação do polímero em diferentes estados de oxidação, caracterizados pelas frações de unidades amina reduzidas e amina oxidadas. Os nitrogênios amina

conferem uma mobilidade à cadeia polimérica, o que facilita o transporte da carga ao longo da cadeia e conseqüentemente contribuir para a condutividade final do material [18].

A protonação da base esmeraldina – EB (azul) em solução aquosa 1,0M de HCl (pH~0) produz um aumento da condutividade em 10 ordens de grandeza, levando à formação do sal hidrocloreto de esmeraldina – ES (verde) forma dopada.

A condutividade deste material protonado não se altera durante longos períodos de exposição ao ar. A desprotonação ocorre reversivelmente por tratamento semelhante com solução aquosa básica (NH₄OH 0,1M).

De forma esquemática, pode ser visto na figura 1.5 a dopagem da polianilina em meio ácido (HCl).

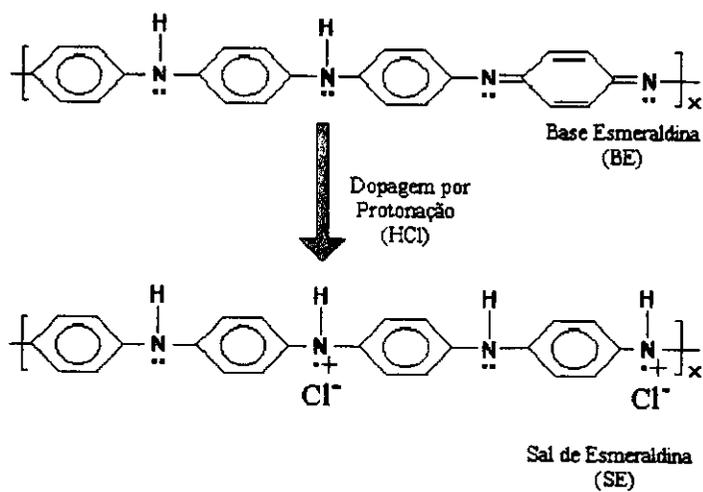


Figura 1.5 Esquema gráfico da dopagem da polianilina em solução de HCl

Estudos sugerem que a protonação da polianilina não é homogênea, mas que ocorre a formação de domínios complemente protonados, que originam ilhas metálicas embebidas em regiões não protonadas isolantes.

1.4.1.2 - Processabilidade

A classe dos polímeros condutores foi considerada durante muito tempo como materiais insolúveis. Foram os resultados obtidos por MacDiarmid e colaboradores [19] que demonstraram pela primeira vez que as polianilinas, no estado não dopado, podiam ser processadas por solução em N- metilpirrolidona (NMP) na forma de filmes.

MacDiarmid *et al* desenvolveram a solubilidade de polianilina em diferentes solventes e descreveram um método para preparação de filmes por solução. O sal de esmeraldina (protonado com HCl) era insolúvel. No entanto, quando desprotonado, a polianilina na forma de base possui alta solubidade em NMP. Este solvente pôde ser utilizado para produzir filmes bastante flexíveis e auto – sustentáveis de polianilina.

1.4.2 Poli(o-metoxianilina)

A poli(o-metoxianilina) (POMA) é um derivado da polianilina que num dos seus estados de semi-oxidação, base esmeraldina, pode ser protonado se colocado num meio ácido. Nestas condições a sua condutividade pode aumetar até 11 ordens de grandeza, isto é, tornar-se condutor elétrico [20-21]. As figuras 1.6(a) e (b) representam

respectivamente a POMA na forma base esmeraldina e na forma sal esmeraldina.

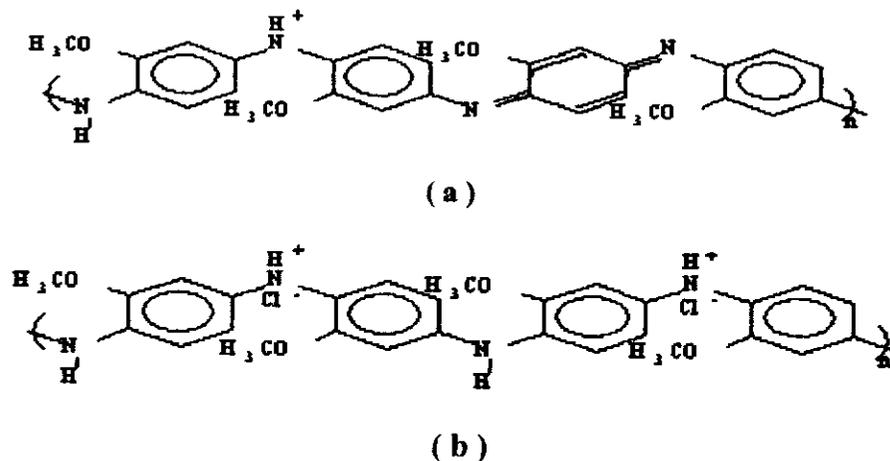


Figura 1.6 Fórmula estrutural da poli(o-metoxianilina) (a) como base de esmeraldina e (c) como sal de esmeraldina.

1.4.3 Poli(p-fenileno vinileno), e derivados.

O PPV é um polímero conjugado semiconductor, de cor amarelo-esverdeada, de boas propriedades mecânicas e estabilidade química à temperaturas até cerca de 300 °C. No entanto, apesar destas propriedades serem excelentes para a fabricação de um filme polimérico, o fato do PPV não ser solúvel em praticamente nenhum solvente orgânico convencional faz com que ele seja intratável, impedindo o processamento direto do material.

Uma das propriedades de mais destaque do PPV é a sua elevada luminescência oriunda da recombinação de portadores em éxcitons instáveis formados ao longo de sua cadeia polimérica. Por essa propriedade

sindular esse material é um forte candidato à produção de dispositivos eletroluminescentes em escala comercial [22].

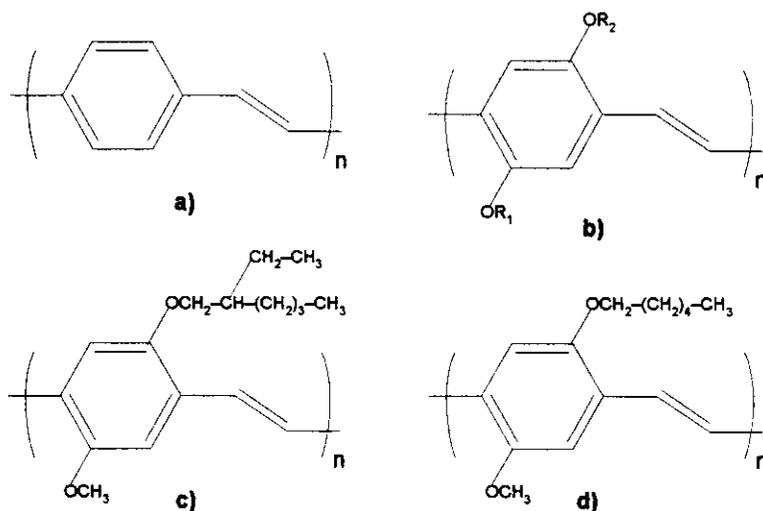


Figura 1.7: Esquema das fórmulas estruturais do PPV e seus derivados. a) PPV não substituído. b) Fórmula genérica de um dialcóxi-PPV, onde R₁ e R₂ representam dois substituintes quaisquer. c) MEH-PPV. d) MH-PPV.

O esquema da Figura 1.7 mostra as fórmulas estruturais do PPV e de alguns de seus derivados substituídos. A Figura 1.7-b) ilustra a fórmula estrutural genérica de um PPV di-substituído conhecido por dialcóxi-PPV, onde R₁ e R₂ representam dois substituintes quaisquer.

O fato do PPV ser um material insolúvel, o que dificulta não somente seu processamento na forma de filme, mas também a análise de propriedades que poderiam ser feitas em solução, dentre outros fatores, é necessária a síntese de seus derivados, como por exemplo, o poli(2-metóxi, 5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno), MEH-PPV, e o poli(2-metóxi, 5-hexilóxi-1,4-fenileno vinileno), MH-PPV.

CAPÍTULO 2

MODELOS E CONCEITOS TEÓRICOS

2.1 – INTRODUÇÃO

Este capítulo faz um apanhado geral dos fundamentos teóricos utilizados para a confecção de dispositivos fotovoltaicos e outros dispositivos, como por exemplo diodos retificadores e transistores. Primeiramente iremos abordar os materiais semicondutores, passando pela teoria de junção pn e teoria de barreira Schottky, terminando com o transporte eletrônico em polímeros condutores.

2.2 - MATERIAIS SEMICONDUTORES

Uma das características importantes dos semicondutores é a condução bipolar, onde o transporte de cargas pode ocorrer pelos elétrons da banda de condução ou através dos buracos na banda de valência.

Os semicondutores, para fins de aplicação prática, se dividem em dois tipos: intrínsecos e extrínsecos [23-24].

2.2.1 - Semicondutores intrínsecos

A única maneira de se ter materiais semicondutores naturais é através do silício cristalino (Si) e o germânio (Ge). Ambos, silício e germânio, são membros do grupo IV da tabela periódica.

Na forma cristalina seus átomos fazem ligações covalentes entre si; cada átomo pode se ligar a quatro outros átomos (Fig. 2.1).

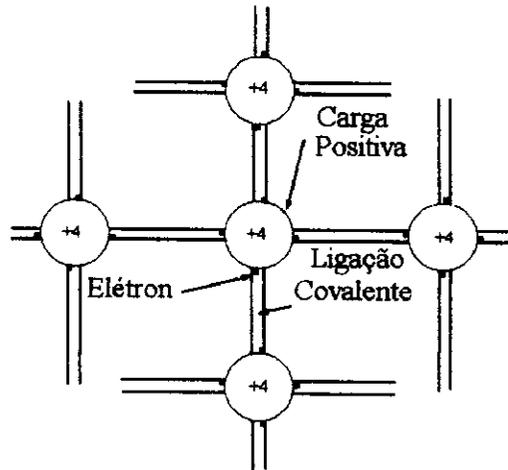


Figura 2.1 - Representação esquemática da estrutura de um semicondutor intrínseco.

Se a estrutura cristalina é perfeita, o que significa não ter nem defeitos nem impurezas na rede, estes materiais serão chamados de semicondutores intrínsecos. Isto quer dizer que não há portadores de carga a 0 K. Pares elétron-buracos poderão ser gerados com excitação térmica.

Neste caso pode-se calcular as concentrações de elétrons e lacunas e o nível de Fermi no equilíbrio térmico da seguinte maneira.

O número de elétrons na banda de condução é dado por :

$$n = \int_{E_c}^{E_{top}} N(E) \cdot F(E) \cdot dE \quad (2.1)$$

onde E_C é a energia do fundo da banda de condução e E_{top} é a energia do topo da mesma banda, $N(E)$ é a densidade de estados e $F(E)$ é a função distribuição de Fermi-Dirac dada por:

$$F(E) = 1/(1 + \exp[(E - E_F)/kT]) \quad (2.2)$$

E_F é o nível de Fermi que pode ser determinado das condições de neutralidade de carga. A integral da equação (2.1), com condições de contorno convenientes, pode ser avaliada por:

$$n = N_C \cdot \exp[-(E_C - E_F)/kT] \quad (2.3)$$

sendo N_C a densidade efetiva de estados na banda de condução. Similarmente, pode-se obter a densidade de buracos:

$$p = N_V \cdot \exp[-(E_F - E_V)/kT] \quad (2.4)$$

onde N_V é a densidade efetiva de estados na banda de valência. De acordo com a lei da ação das massa $n.p = n_i^2$, e que em um semiconductor intrínseco $n = p = n_i$, o nível de Fermi E_F é obtido das equações (2.3) e (2.4):

$$E_F = (E_C + E_V)/2 + (kT/2) \cdot \ln(N_V/N_C) \quad (2.5)$$

2.2.2 - Semicondutores extrínsecos

O pequeno número de portadores disponíveis à condução é uma das desvantagens dos semicondutores intrínsecos. Isto significa que ele só irá gerar baixas correntes, visto que a corrente depende da densidade dos portadores através da equação:

$$I = n q A v_d \quad (2.6)$$

Nessa equação I é a corrente, n é o número de portadores por unidade de volume, q a carga dos portadores, sendo $-1,6 \cdot 10^{-19}$ C para elétrons e $+1,6 \cdot 10^{-19}$ para buracos, A é a área de secção transversal e v_d é a velocidade de deriva dos portadores.

O número de portadores de carga pode aumentar pela introdução de impurezas no cristal, por um processo chamado de dopagem. Tanto quanto o aumento do número de portadores, pode-se também ter a predominância de um tipo, por exemplo mais buracos ou mais elétrons.

Os semicondutores modificados desta maneira são chamados de extrínsecos e se subdividem em dois tipos: tipo n e tipo p.

2.2.2.1 - Semicondutor do tipo n

Um semicondutor do tipo n é feito, por exemplo, pela troca de um átomo de silício ou germânio por átomos do grupo V tal como fósforo (P) ou arsênico (As). Ambos com cinco elétrons de valência.

Quatro destes cinco elétrons de valência do átomo pentavalente ficam presos ao reticulado cristalino por ligação covalente. O quinto elétron de valência se dirige para um nível de energia imediatamente inferior à base da banda de condução do semiconductor, como é mostrado na fig. 2.2(a).

O entendimento se torna mais claro se considerarmos o diagrama de banda de energia de um semiconductor com impurezas do grupo V (fig. 2.2(b)).

A adição dessas impurezas introduz um novo nível de energia (E_d) bem abaixo do *fundo* da banda de condução. Uma pequena energia é necessária para transferir elétrons deste nível para a banda de condução, então à temperatura ambiente quase todos os elétrons são doados para a banda de condução; estes átomos por esta razão são chamados de *impurezas doadoras*.

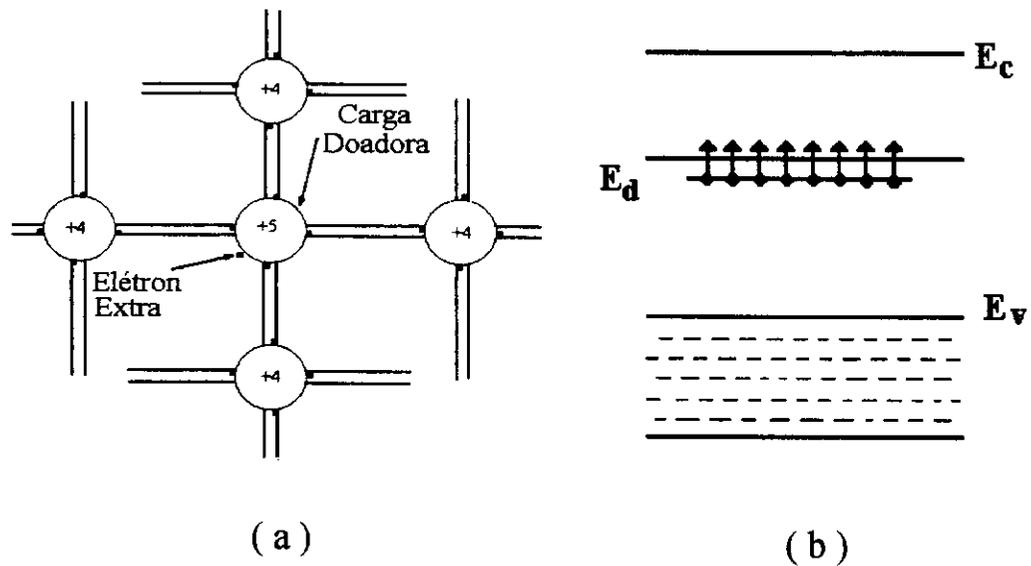


Figura 2.2 (a) Representação esquemática da estrutura de um semiconductor do tipo n, e (b) diagrama de nível de energia.

Para baixas temperaturas tem-se a concentração de elétrons, ou seja de impurezas doadoras igual a:

$$n = N_D \exp(- E_d/kT) \quad (2.7)$$

$$E_d = kT \ln(N_D / n) \quad (2.8)$$

A condutividade elétrica do elétron em um semicondutor tipo n é dada por:

$$\sigma_n = q \cdot \mu_n \cdot n \quad (2.9)$$

n = concentração de elétrons;

μ_n = mobilidade;

q = carga do elétron.

Como estes elétrons na banda de condução não foram gerados pela criação de pares de elétron – buraco, então não há buracos na banda de valência que correspondem a estes elétrons, portanto o número de elétrons excede o número de buracos.

Os elétrons em semicondutores do tipo n são chamados portadores majoritários e os buracos portadores minoritários.

2.2.2.2 - Semicondutor do tipo p

Em um semiconductor do tipo p alguns átomos de silício ou germanio são substituídos por átomos do grupo III, por exemplo boro (B) , alumínio (Al) ou gálio (Ga). Os elementos do grupo III tem somente três elétrons de valência, teremos então falta de um elétron no retículo cristalino para cada átomo de impureza; em outras palavras existe um *buraco* , fig.2.3(a). Este buraco pode se mover de um lado para o outro, permitindo a condução elétrica. Como para o semiconductor tipo n, fica mais claro o entendimento analisando o diagrama de banda de nível de energia do semiconductor com impurezas do grupo III, fig. 2.3(b). A adição destas impurezas introduz um novo nível de energia (E_a)

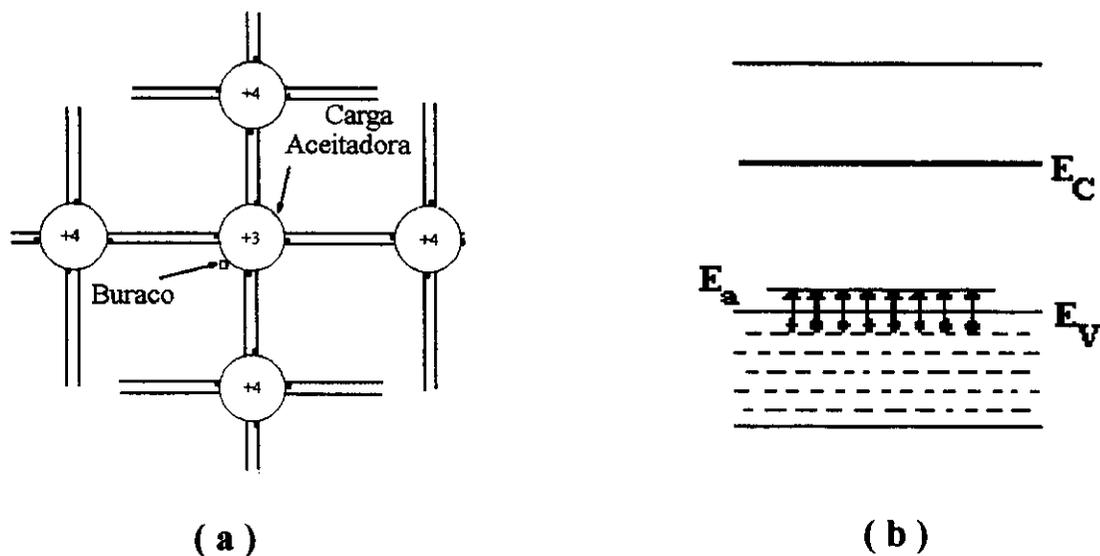


Figura 2.3 (a) Representação esquemática da estrutura de um semiconductor do tipo p, e (b) diagrama de nível de energia.

Similarmente ao semiconductor do tipo n, temos que a concentração de buracos é igual a:

$$p = N_A \exp(-E_a/kT) \quad (2.10)$$

$$E_a = kT \ln(N_A/p) \quad (2.11)$$

Os buracos contribuem para a condutividade elétrica σ_p do semicondutor tipo p, seguindo a equação:

$$\sigma_p = q \cdot \mu_p \cdot p \quad (2.12)$$

p = concentração de buracos;

μ_p = mobilidade dos buracos.

Similarmente ao semicondutor do tipo n, os buracos não são gerados pela criação de pares elétron – buraco, então não há elétrons na banda de condução que correspondem a estes buracos, portanto o número de buracos é maior que o de elétrons. Neste caso, os buracos são chamados portadores majoritários, e os elétrons de minoritários.

2.3 - JUNÇÃO p-n

Uma junção p-n [25-26] é produzida quando cristais do tipo p e n são ligados de forma que se mantenha a continuidade do reticulado cristalino através da junção. Essa continuidade pode ser estabelecida por muitos processos diferentes. Três dos mais frequentemente usados são:

1. Um *processo de crescimento*, no qual a concentração de impurezas é variada enquanto o cristal está sendo *puxado* ou crescido;
2. Um *processo de liga*, em que a impureza é fundida sobre uma pastilha de semicondutor;
3. Um *processo de difusão*, onde o gás da impureza difunde-se num pedaço de material semicondutor, mantido em alta temperatura.

Quando a junção é formada, os elétrons no material do tipo n e as lacunas no material tipo p difundem-se através da junção, buscando igualar as densidades de elétrons livres e de lacunas em todo o cristal.

Para estabelecer esse equilíbrio se tem uma corrente de difusão (I_f), que é composta de duas partes:

1. Lacunas movendo-se do lado p para o lado n;
2. Elétrons movendo-se do lado n para o lado p.

A corrente de difusão i_{fn} do lado n para o lado p é dada por:

$$i_{fn} = q D_n \frac{dn}{dx} \quad (2.13)$$

D_n = Constante de difusão para elétrons;

x = distância no cristal.

D_n é dado pela equação de Einstein:

$$D_n = \mu_n KT / q \quad (2.14)$$

T = Temperatura do cristal;

K = constante de Boltzmann ($K = 8,614 \cdot 10^{-5}$ eV/K).

Simetricamente, a corrente de difusão para buracos i_{fp} flui na direção oposta.

$$i_{fp} = q D_p dp/dx \quad (2.15)$$

O resultado líquido dessa corrente de difusão ou direta é produzir um grande número de átomos imóveis carregados. Um campo elétrico se estabelece entre esses dois grupos de átomos imóveis carregados reduzindo, a difusão dos portadores majoritários através da junção.

Outra corrente que se tem é a de portadores minoritários chamada comumente de corrente de saturação reversa (i_s), que possui também duas componentes:

1. Lacunas movendo-se do lado n para o lado p;
2. Elétrons movendo-se do lado p para o lado n.

$$i_{sn} = q \mu_n n E \quad ; \quad i_{sp} = q \mu_p p E \quad (2.16)$$

Tal ação reduz a carga elétrica líquida em cada lado da junção e a magnitude da barreira de potencial.

Quando os dois materiais, tipo n e tipo p, são unidos sem polarização externa, os níveis de Fermi de ambos precisam igualar-se.

A concentração de elétrons e buracos no estado estacionário em equilíbrio como função da distância dentro da interface pode ser escrita como uma distribuição de Boltzmann.

$$n(x) = n_n \exp[+qV(x)/KT] \quad ; \quad p(x) = p_p \exp[-qV(x)/KT] \quad (2.17)$$

n_n = Concentração de elétrons em equilíbrio na camada n;

p_p = Concentração de buracos em equilíbrio na camada p;

$V(x)$ = Potencial elétrico da junção.

↘ A difusão inicial de elétrons do lado p e a de lacunas dentro do lado n, ambas através da junção, são essencialmente um processo pelo qual os níveis de Fermi nos dois lados são igualados.

O deslocamento relativo total é igual à voltagem da barreira V_0 . Depois de estabelecido V_0 , elétrons dos dois lados da junção serão separados pela diferença de energia qV_0 .

A barreira de potencial no diodo sem tensão externa fixará a corrente de difusão, ou direta, de modo a equilibrar a corrente reversa, ou de deriva.

2.3.1 - Polarização da junção

1. Polarização reversa:

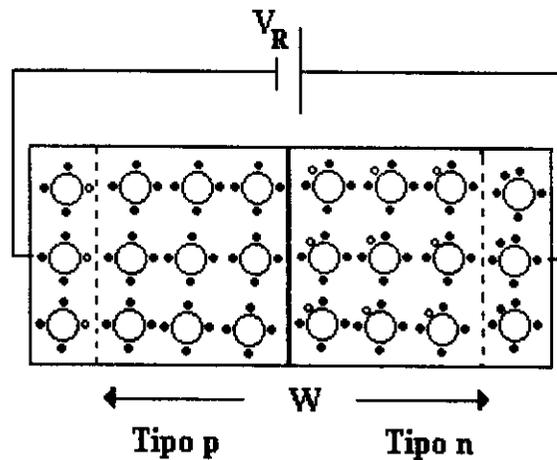


Figura 2.4 Junção sobre polarização reversa.

Há um aumento na barreira de potencial. Neste tipo de polarização se aplica uma tensão (V_R) de tal modo que o lado p da junção fique negativo e o lado n positivo, figura 2.4. Isto resulta em um alargamento da região de depleção, sendo assim a junção não conduz, também causa um aumento na barreira de potencial tendo agora o valor de $V_0 + V_R$.

Na prática existe uma pequena corrente da ordem de μA devido aos portadores minoritários. No lado p há uns poucos elétrons na banda de condução e no lado n, há alguns buracos na banda de valência. Estes

portadores conseguem atravessar a barreira formando a corrente de polarização reversa ou corrente de fuga.

2. Polarização direta:

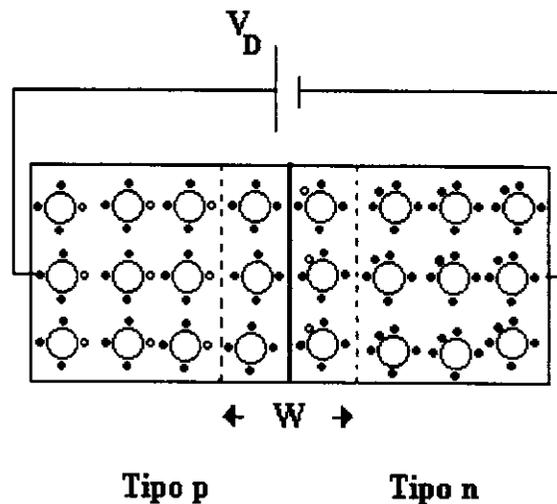


Figura 2.5 Junção sobre polarização direta.

Na polarização direta uma tensão (V_D) é aplicada de tal forma que o lado p da junção fique positivo e o lado n negativo, figura 2.5. Isto causa uma redução no potencial através da junção tendo, agora, o valor $V_0 - V_D$.

Então, há uma diminuição na barreira de potencial. Os elétrons em maioria do lado n, são repelidos pelo terminal negativo, atravessam a junção, e constituem corrente de polarização direta. A corrente é da ordem de mA, porque ela é constituída de portadores majoritários.

A relação entre o potencial aplicado e a corrente é:

$$I = I_0 \cdot [\exp (q.V/K.T) - 1] \quad (2.18)$$

I_0 = corrente de saturação;

V = potencial aplicado;

T = temperatura.

2.3.2 - Efeito fotovoltaico em junção p-n.

Quando uma junção p-n é iluminada, esta pode absorver fótons resultando na criação de pares elétron – buraco, fig. 2.6

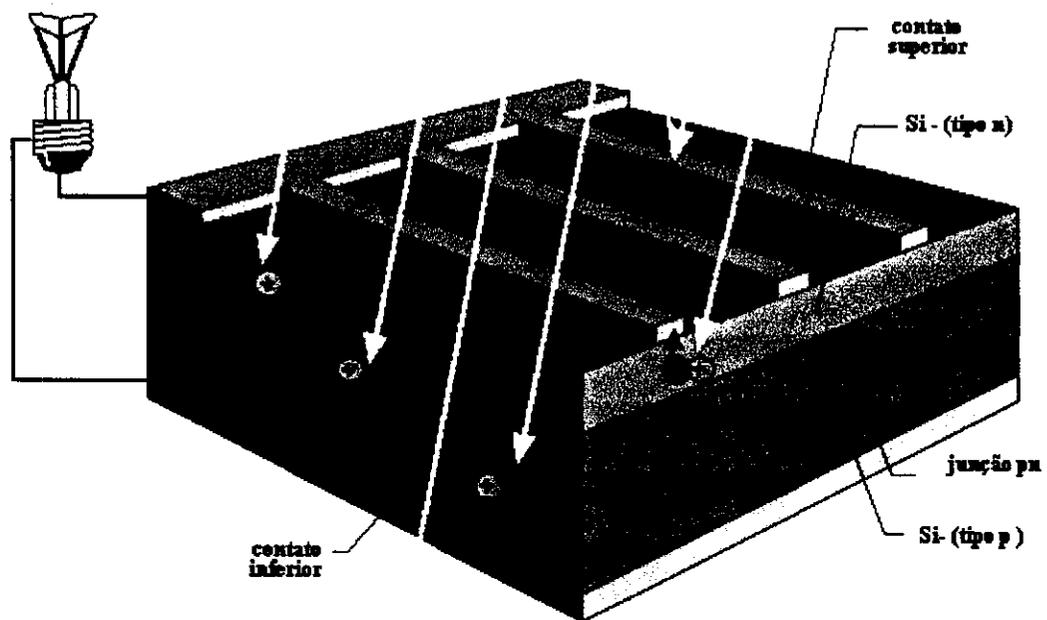


Figura 2.6 Célula solar iluminada.

Considerando a equação (2.18) tem-se a característica I-V de uma junção sob iluminação que é idêntica a característica da junção no escuro; exceto pela fotocorrente existente; esta é descrita da seguinte forma:

- 1- Esta corrente adicional, devido a incidência de luz, é independente da voltagem aplicada;
- 2- É proporcional a luz incidente;
- 3- Flui na direção oposta a corrente direta da junção no escuro.

Podem existir diferentes interações dos fótons incidentes em uma junção p-n em um semicondutor dependendo de sua energia em relação ao gap da junção, fig. 2.7

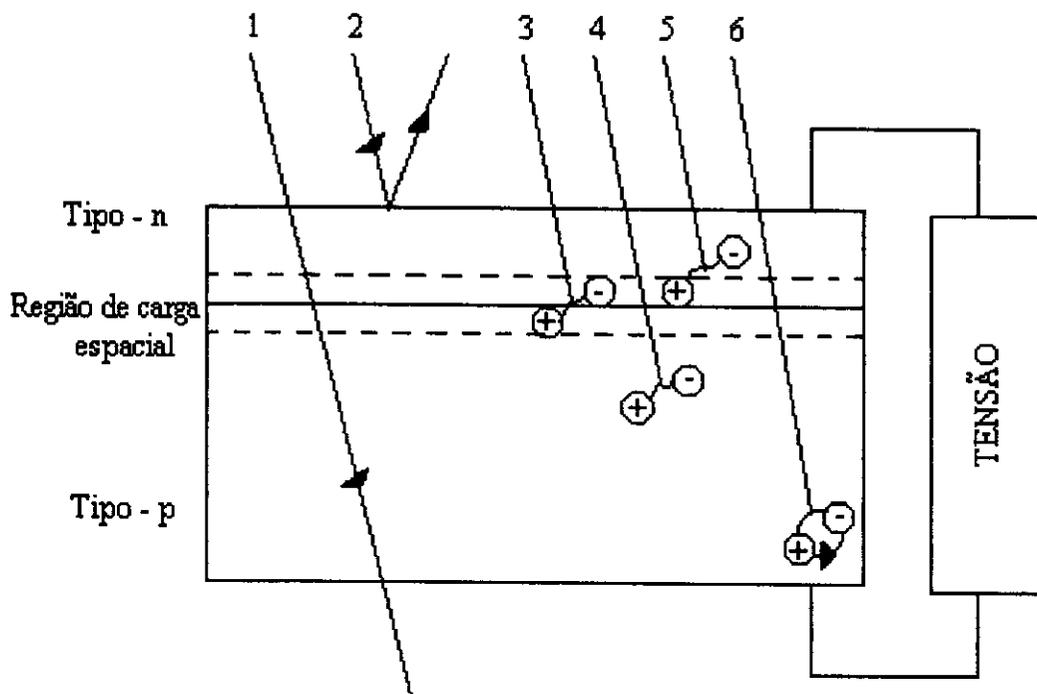


Figura 2.7 – Interações possíveis de fótons incidentes em uma junção p-n.

- 1- Transmissão;
- 2- Reflexão;

3,4,5- Geração de pares elétron – buraco (na região de depleção, nas regiões p e n, respectivamente);

6- Geração de pares elétron - buraco (muito longe da junção) e recombinação dos portadores.

Somente o processo 3 contribui na eficiência do efeito fotovoltaico, sendo os processos 1, 2 e 6 totalmente “perdidos” para a eficiência do dispositivo.

2.3.2.1 – Circuito equivalente de uma célula fotovoltaica ideal:

O esquema de circuito abaixo é, do ponto de vista didático, ótimo para uma análise física de uma célula fotovoltaica.

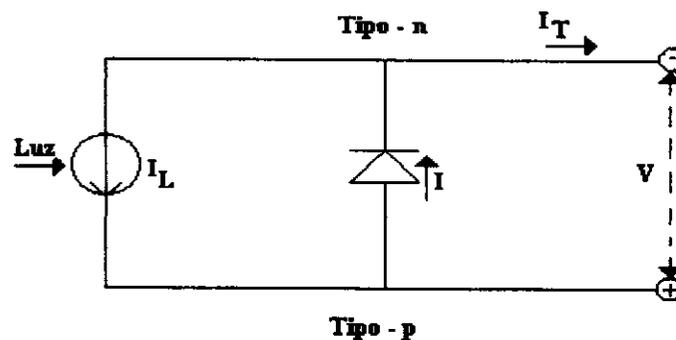


Figura 2.8 – Circuito equivalente de uma célula solar ideal.

Nele temos uma fonte de corrente, cuja intensidade aumenta sob iluminação, e um diodo em paralelo.

Temos que:

$$I = I_0 \cdot [\exp (q \cdot V / K \cdot T) - 1] \quad (2.19)$$

$$I_T = I_L - I \quad (2.20)$$

Com:

I_T = corrente através do circuito externo;

I_L = fotocorrente;

I = corrente interna através da junção.

No escuro vamos ter:

$$I_L = 0 \rightarrow I_T = - I \quad (2.21)$$

Quando a junção é iluminada, temos dois casos distintos:

1- Se $V = 0 \rightarrow I = 0$ e $I_T = I_L = I_{SC}$ (condição de curto circuito);

2- Se $I_T = 0 \rightarrow I_L = I = I_0 [\exp (q \cdot V_{OC} / kT) - 1]$ e

$V_{OC} = A_0 k T / q \ln (I_{SC} / I_0)$ (condição de circuito aberto).

2.3.2.2 – Circuito equivalente de uma célula fotovoltaica real:

Como existem dissipações e fugas numa célula real, o circuito equivalente pode englobá-lo através de resistências série e paralelo, como mostra a figura 2.9.

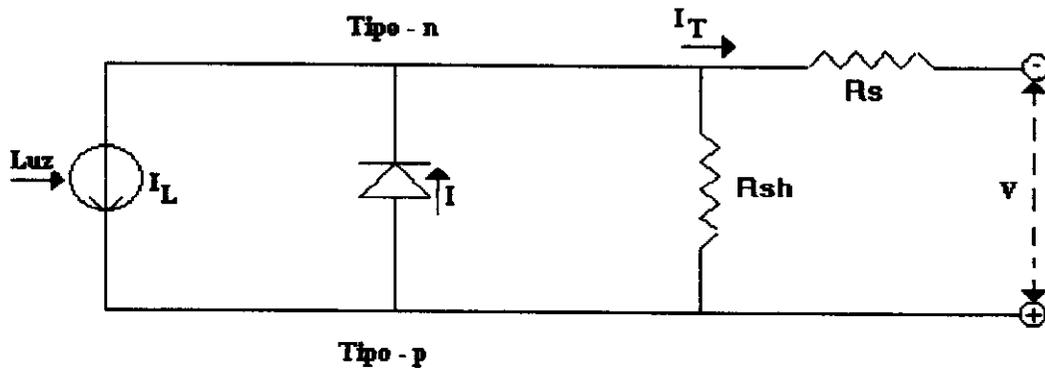


Figura 2.9 – Circuito equivalente de uma célula solar real.

A equação agora pode ser escrita da seguinte forma:

$$I = I_L - I_0 \{ \exp [q (V + I R_S) / A k T] - 1 \} - V / R_{Sh} ; \quad (2.22)$$

Onde:

R_S = resistência em série (ideal igual a zero);

R_{Sh} = resistência em paralelo (ideal igual a ∞);

A = fator de perfeição da junção (ideal igual a 1).

A resistência em série é devido a resistividade do volume do material, a resistência da camada de silêncio tipo n e a resistência dos contatos metálicos.

A resistência em paralelo é devido aos caminhos de corrente de fuga da superfície ao longo das laterais da estrutura e imperfeições da junção.

O fator de perfeição da junção depende do mecanismo de transporte de corrente na junção p-n polarizada diretamente.

2.3.2.3 Parâmetros fotovoltaicos [27]

A partir da curva característica I-V, figura 2.10, no escuro e sob iluminação pode-se avaliar alguns parâmetros que designam o comportamento de uma célula fotovoltaica. Alguns desses parâmetros são a corrente de curto circuito (I_{SC}), a tensão de circuito aberto (V_{OC}), o fator de preenchimento (FF) e a eficiência (η).

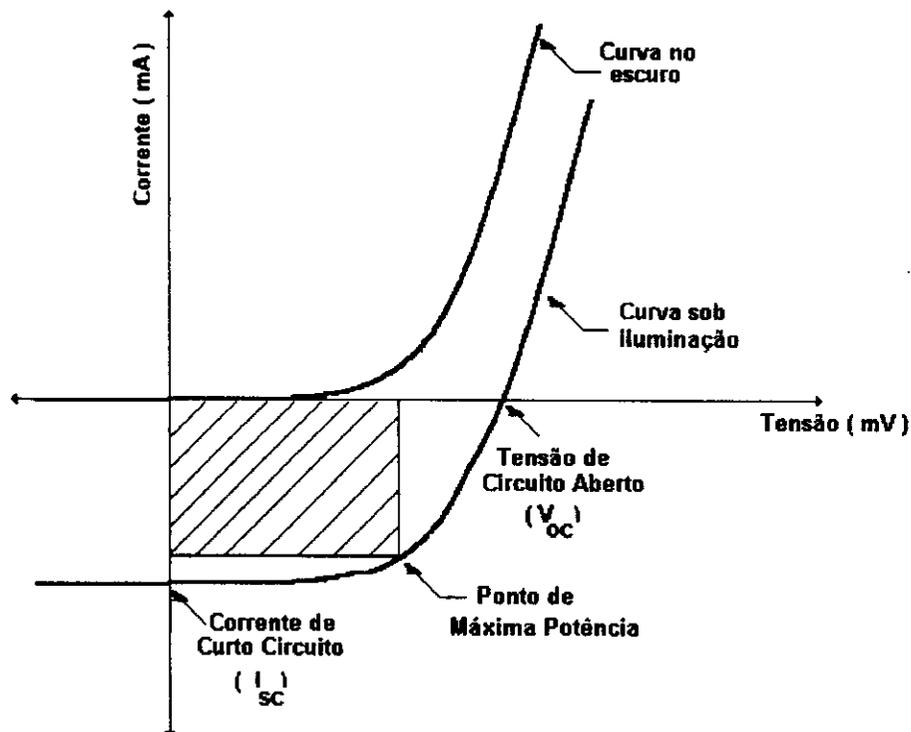


Figura 2.10 - Característica I-V de uma célula solar.

A eficiência η de conversão de uma célula fotovoltaica é definida pela razão entre a potência máxima elétrica gerada pela célula (P_{\max}) e a potência incidente (P_{in}).

$$\eta = P_{\max} / P_{\text{in}} \quad (2.23)$$

Outra quantidade a ser definida é o fator de preenchimento (FF), que descreve quantitativamente o quão “quadrada” é a curva I-V . Quanto mais “quadrada” for a curva, maior será a potência gerada pela célula. Dessa maneira uma célula será mais eficiente se $FF \rightarrow 1$.

$$FF = I_{\max} \cdot V_{\max} / I_{\text{SC}} \cdot V_{\text{OC}} \quad (2.24)$$

Analisando agora, somente o quarto quadrante, é observado a ocorrência de dois tipos de efeitos, fig. 2.11(a) e 2.11(b):

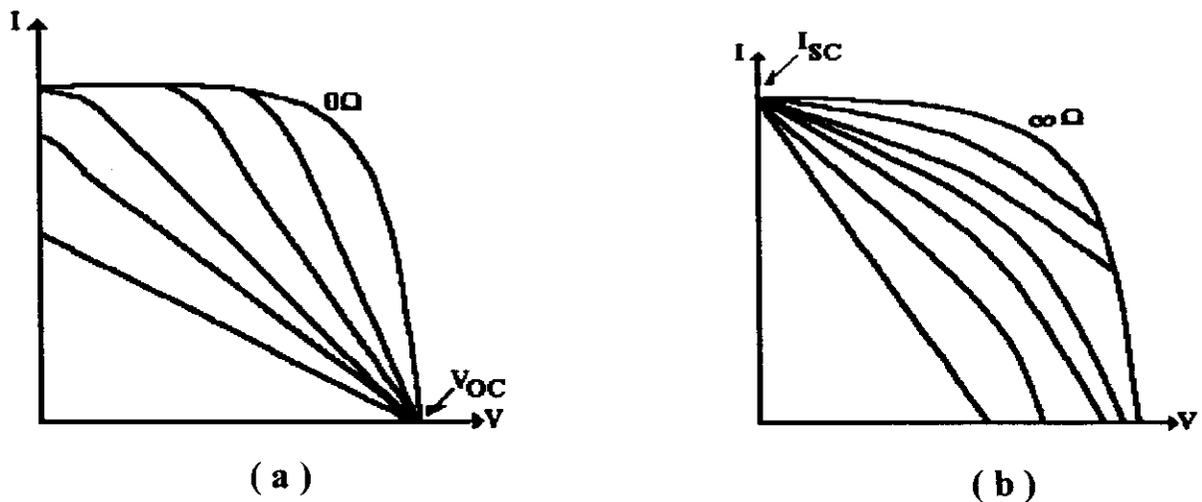


Figura 2.11 - (a) Efeito de resistência série, e (b) efeito de resistência em paralelo.

O efeito de resistência série atua sobre a corrente gerada no dispositivo, diminuindo a potência gerada e também a corrente I_{SC} . Já o efeito de resistência paralelo atua sobre a tensão V_{OC} .

Graficando a potência gerada contra a tensão (fig. 2.12) vê-se que o efeito da resistência em série não só reduz a potência máxima disponível, mas também alarga o formato da curva nas vizinhanças de V_m . Além disso, a tensão de máxima potência V_m também diminui (ponto V_m').

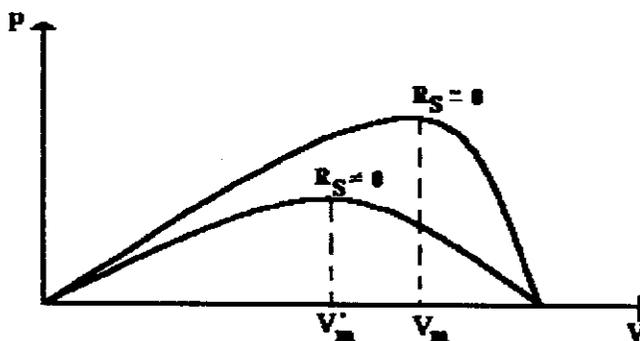


Figura 2.12 – Gráfico P x V para diferentes condições de iluminação.

Efeitos análogos podem ser atribuídos a valores baixos de R_{Sh} , porém usualmente é mais fácil prevenir perdas por resistência em paralelo.

2.3.2.4 - Resposta Espectral

A resposta espectral interna de um material $RS(\lambda)$ é o número de pares elétron-buraco coletados sob condições de curto-circuito relativo ao número de fótons incidentes com um determinado comprimento de onda no material que é dada por

$$RS(\lambda) = J(\lambda)/qF(\lambda)(1 - R) \quad (2.25)$$

sendo J a corrente fotogerada, q a carga eletrônica, $F(\lambda)$ o número de fótons incidentes por cm^2 por segundo e R o número de fótons refletidos na superfície.

2.4 FOTOCONDUÇÃO EM SEMICONDUTORES

Quando a luz incide em um semicondutor pode criar pares elétron-buraco no material, aumentando assim o número de portadores de carga. O processo, o qual pode excitar elétrons ou buracos é chamado de efeito de fotocondução. O crescimento na densidade de portadores devido à incidência de luz faz com que a condutividade do material aumente. Esta condutividade adicional é chamada de fotocondutividade em contraste à condutividade no escuro devido à excitação térmica de portadores[28].

A luz incidente pode excitar elétrons de níveis de impureza e da banda de valência, sendo que o primeiro caso é uma fotocondução extrínseca e o outro fotocondução intrínseca

Tendo, então, a intensidade da luz (I) que excita elétrons da banda de valência para a banda de condução, o coeficiente de absorção da luz (β) e a eficiência quântica que significa o número de portadores gerados por fótons incidentes (η); tem-se o número de portadores de carga em excesso gerados por segundo por unidade de volume que segue a equação:

$$g = \beta\eta I \quad (2.26)$$

Se não houver recombinação de carga, este número crescerá linearmente com o tempo:

$$\Delta n_g = \beta \eta I \Delta t \quad (2.27)$$

A taxa de recombinação cresce com o crescimento do número de portadores em excesso, até que o semiconductor atinja um estado estacionário onde a taxa de recombinação de portadores seja a mesma que a de geração.

A densidade dos portadores no estado estacionário é igual ao produto da taxa de geração e seu tempo de vida, τ :

$$\Delta n_0 = g \tau_n = \beta \eta I \tau_n \quad (2.28)$$

$$\Delta p_0 = \beta \eta I \tau_p \quad (2.29)$$

Desde que os portadores em excesso tenham praticamente a mesma mobilidade dos portadores em equilíbrio, a condutividade do estado estacionário de um semiconductor é dada por

$$\sigma_{ph} = e \beta \eta I (\mu_n \tau_n + \mu_p \tau_p) \quad (2.30)$$

Considerando, agora, a maneira que a condutividade cresce quando a fonte de luz é ligada e o decréscimo desta condutividade quando a luz é desligada. A taxa de recombinação dos portadores em excesso neste caso é:

$$R = \Delta n / \tau_n \quad (2.31)$$

A variação total de portadores em excesso com o tempo é a soma das taxas de geração e de recombinação, isto é:

$$dn/dt = g + R = \beta\eta I - n/\tau_n \quad (2.32)$$

se $t = 0$ temos:

$$\Delta n = 0 \quad (2.33)$$

Com as condições de contorno definidas por 2.33, a solução para 2.32 é:

$$\Delta n = \beta\eta I \tau_n [1 - \exp(-t/\tau_n)] = \Delta n_0 [1 - \exp(-t/\tau_n)] \quad (2.34)$$

Multiplicando a equação 2.34 pela mobilidade do portador temos a relação que descreve o aumento da fotocondutividade com o tempo

$$\sigma_{ph} = e\beta\eta I \tau_n [1 - \exp(-t/\tau_n)] u_n \quad (2.35)$$

2.5 A FUNÇÃO TRABALHO E A ELETROAFINIDADE DE UM SEMICONDUTOR

A função trabalho ϕ_m de um metal é a quantidade de energia necessária para promover um elétron do nível de Fermi para um estado de repouso na superfície do metal (nível de vácuo).

Como no caso de um metal, a função trabalho de um semicondutor é a diferença de energia do nível de Fermi para o nível de vácuo. Esta é a quantidade a qual determina a emissão termoiônica de elétrons de um semicondutor aquecido. Pode parecer estranho que a função trabalho seja definida desta forma, quando usualmente há níveis de energia proibidos dentro do semicondutor no nível de Fermi, mas deve-se lembrar que a função trabalho é um conceito estático e representa a quantidade média necessária de energia para mover um elétron da banda de valência para a banda de condução respectivamente.

Outro importante parâmetro é a eletroafinidade (χ_s). Esta é a diferença entre o elétron no *fundo* da banda de condução e um elétron em repouso na superfície do material.

Se não existe campo elétrico no semicondutor, a função trabalho e a eletroafinidade são dadas por:

$$\phi_s = \chi_s + \varepsilon \quad (2.36)$$

Onde ε é a diferença entre o nível de Fermi e o *fundo* da banda de condução [29].

2.6 CONTATOS ENTRE METAL E SEMICONDUTOR

2.6.1 A barreira Schottky

Quando um metal é posto em contato com um semicondutor, há usualmente uma redistribuição de carga a qual resulta na formação de uma

região de depleção no semicondutor. Esta deformação da banda na interface é chamada de barreira Schottky.

A figura (2.13) mostra o diagrama da banda de energia para um semicondutor tipo n com função trabalho (ϕ_{ns}) menor que a do metal (ϕ_m).

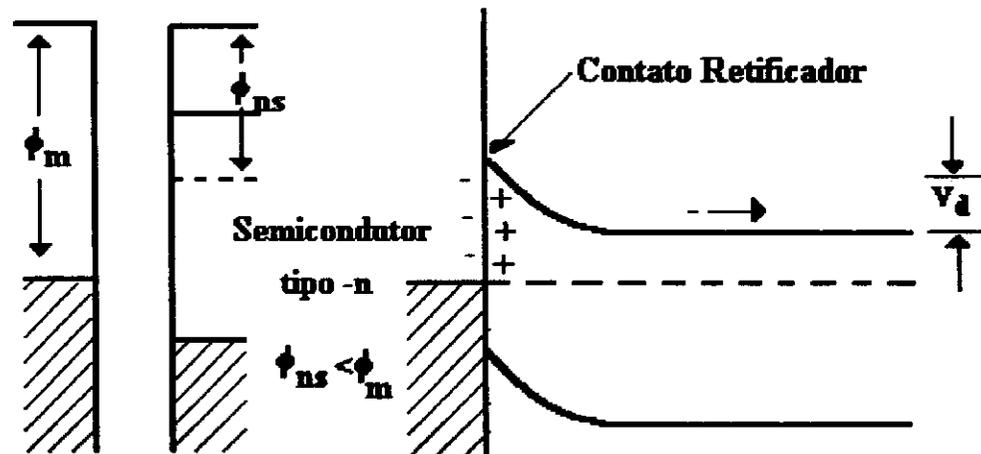


Figura 2.13-Diagrama de banda de energia para $\phi_{ns} < \phi_m$ (a) antes do contato e (b) depois do contato.

Quando $\phi_m > \phi_{ns}$, elétrons se difundem dentro do metal, diminuindo o nível de Fermi efetivo (relativo a E_v e E_c), criando uma região de depleção de portadores majoritários perto da interface. No volume do material os níveis relativos de E_f para E_v e E_c não mudam.

O potencial de difusão V_d em barreiras Scottky é limitado por E_g , desde que $\phi_m - \phi_s > E_g$.

Para os portadores minoritários, é fácil para eles se difundirem dentro do metal.

A mesma análise é feita para o semicondutor tipo p com função trabalho maior que a do metal. Fig.2.14

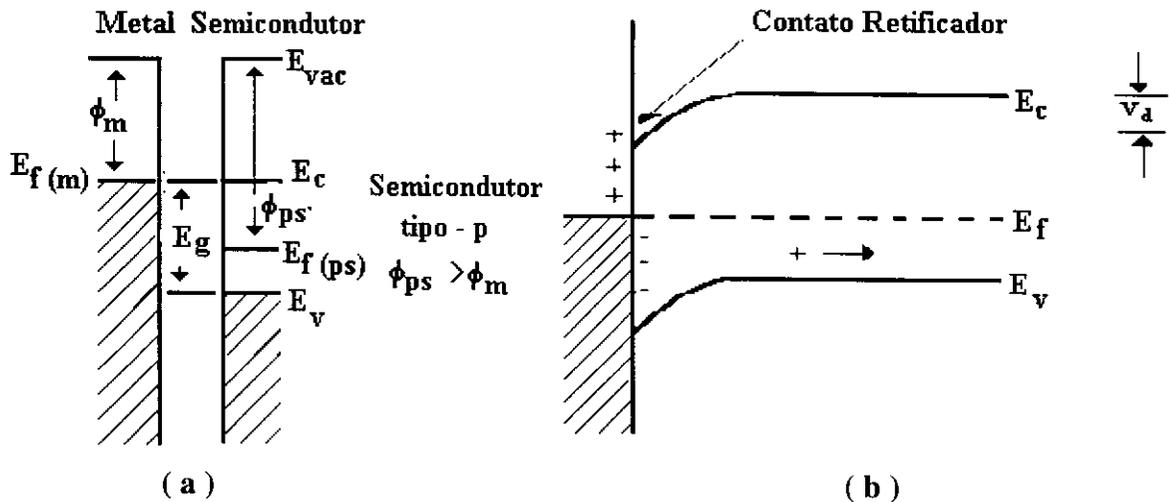


Figura 2.14- Diagrama de banda de energia para $\phi_{ps} > \phi_m$ (a) antes do contato e (b) depois do contato.

Quando o semicondutor é posto em contato com o metal, elétrons passam do semicondutor para o metal e os dois níveis de Fermi são obrigados a se *nivelarem*.

A altura ϕ_b da barreira Schottky depende das funções de trabalho das superfícies de ambos materiais, isto é:

$$\phi_b = \phi_m - \phi_s \quad (2.37)$$

2.6.2 - Contato ôhmico

Um contato ôhmico ideal é um tipo de contato que não influe na densidade de portadores quando é aplicado corrente. Na prática, um contato é considerado ôhmico se a queda de tensão, através do contato em qualquer direção é muito menor do que através do dispositivo fotovoltaico e conseqüentemente não perturba as características do dispositivo.

Analisando contatos metal / semiconductor temos os seguintes casos:

Quando $\phi_m < \phi_{ns}$, elétrons se difundem dentro do semiconductor, aumentando o nível de Fermi efetivo e criando uma região com excesso de portadores majoritários no semiconductor perto da interface.

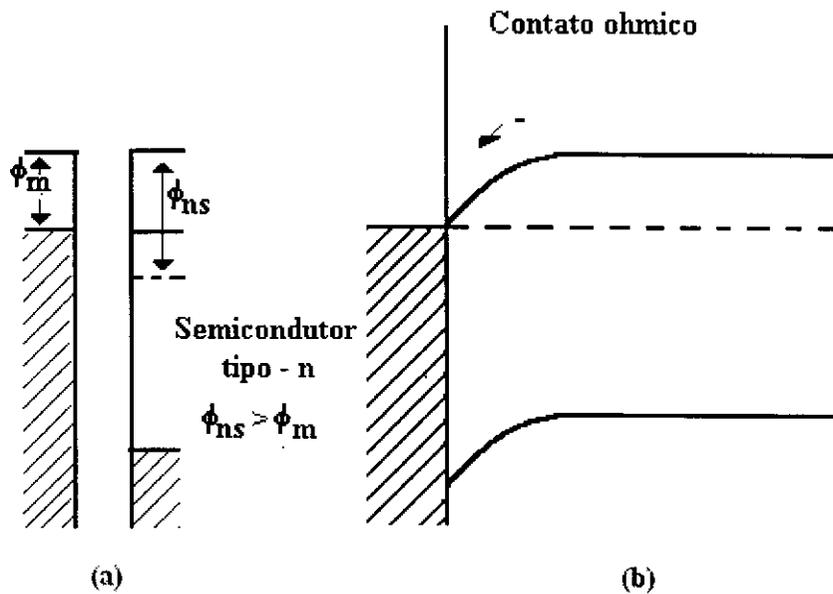


Figura 2.15 Diagrama de banda de energia para $\phi_{ns} > \phi_m$ (a) Antes do contato e (b) depois do contato

Este acúmulo de portadores majoritários é facilmente acomodado pelo metal, e é muito fácil para tais portadores fluírem para dentro do metal, isto é, há um contato ôhmico.

Uma análise similar é feita para dispositivos Schottky do tipo p, quando $\phi_m > \phi_{ps}$, resulta em um contato ôhmico.

Com um contato ôhmico a característica I-V é determinada em sua maior parte pela resistividade do polímero do que pela característica do contato, isto significa que se terá uma relação linear de corrente contra voltagem em ambas direções.

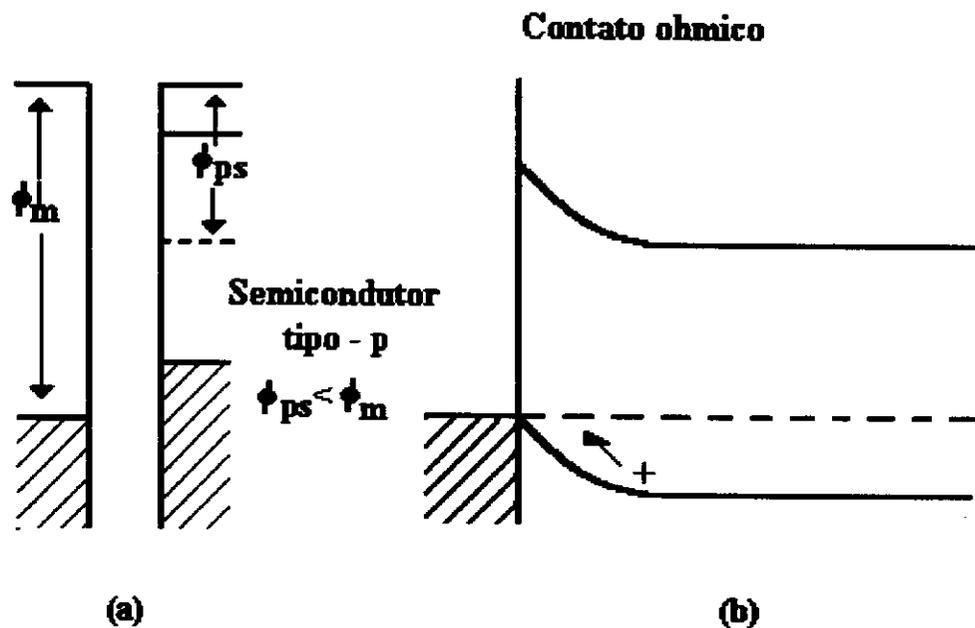


Figura 2.16 Diagrama de banda de energia para $\phi_{ps} < \phi_m$ (a) antes do contato e (b) depois do contato

Se tem então as seguintes regras gerais:

$\phi_{ps} > \phi_m$ ou $\phi_{ms} < \phi_m$ = barreira Schottky

$\phi_{ps} < \phi_m$ ou $\phi_{ms} > \phi_m$ = contato ôhmico

2.7 - EMISSÃO FOTOELÉTRICA INTERNA

Iluminando a estrutura acima com ftons com $h\nu > \phi_b$. A excitação ótica dará energia suficiente aos elétrons no metal para ultrapassar a barreira. (processo 1)

Embora elétrons se movam em todas as direções, alguns se movem em direção à interface e, se não tiverem sofrido muitas colisões terão energia suficiente para entrarem no semi condutor, o qual assim adquirirá cargas negativas, gerando uma fotovoltagem através da barreira.

Também é possível fotoemitir elétrons da banda de valência do semiconductor para dentro do metal acima do nível de Fermi. (processo 2)

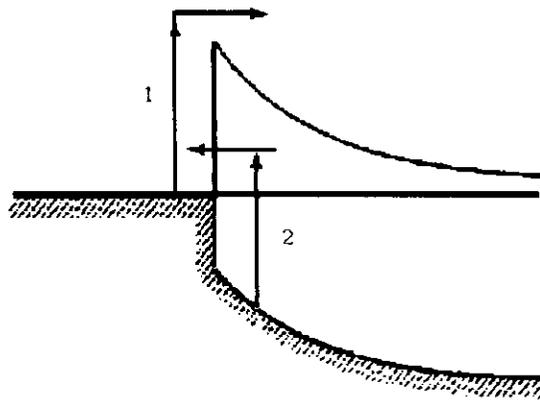


Figura 2.17 Dois possíveis processos de emissão fotoelétrica

Todavia este processo requer tunelamento então a probabilidade de acontecer é muito pequena em relação a transição através das duas bandas de condução.

2.8 - EFEITO FOTOVOLTAICO EM BARREIRA SCHOTTKY

O efeito fotovotaico em barreira Schottky ocorre quando os fótons incidentes na célula fotovoltaica tem energia $h\nu > E_g$,, então pares elétron-buraco serão gerados dentro da barreira Schottky e consequentemente separados pelo campo local gerando uma fotovoltagem entre o metal e o volume do semiconductor, fig 2.18. A equação característica para junções pn ,eq. 2.19, é válida também no caso do efeito fotovoltaico em barreiras Schottky.

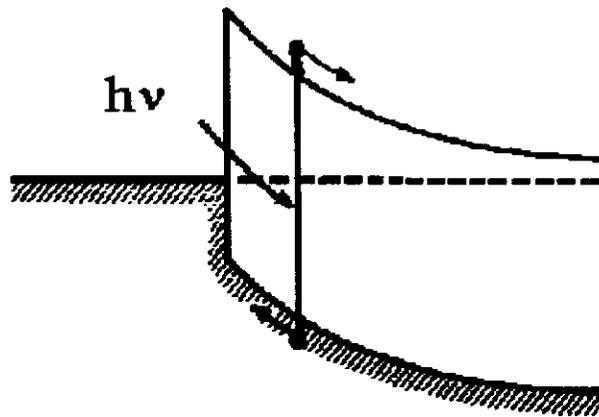


Figura2.18 Efeito fotovoltaico em Barreira Schottky.

2.9 TRANSPORTE ELETRÔNICO EM POLÍMEROS CONDUTORES

2.9.1 - Introdução

Os polímeros conjugados, dependendo do grau de dopagem, apresentam características de material semicondutor, como fica evidenciado pelo modelo abaixo sumarizado da estrutura eletrônica de uma cadeia polimérica.

2.9.2 - Polímeros Condutores – Estrutura Eletrônica

Polímeros contendo ligações simples e duplas alternadas em sua estrutura podem dar origem a um sistema conjugado e bandas estendidas *quasi*-unidimensionais. De fato, a estrutura conjugada é a origem das propriedades eletrônicas interessantes em polímeros condutores. Do ponto de vista químico as ligações σ que conectam os átomos de carbono na cadeia polimérica são formados pelos orbitais híbridos sp^2 . Uma ligação σ também liga os átomos de hidrogênio aos de carbono. Além disso, cada átomo de carbono forma uma ligação π com o único elétron em seu orbital p_z . Os elétrons π preenchem o estado ocupado mais alto abaixo da energia de Fermi, enquanto que a banda σ permanece mais abaixo. Então os elétrons π tornam-se mais importantes em relação às propriedades eletrônicas.

O poliacetileno é um protótipo de polímero condutor e sua estrutura química na forma *trans* é mostrada na figura abaixo.

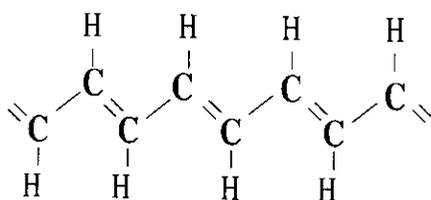


Figura 2.19 Estrutura química do trans-poliacetileno em sua forma neutra.

Se cada comprimento de ligação (simples e dupla) entre átomos de carbono fossem iguais, o trans-poliacetileno seria um metal com a banda π semi-preenchida. Na realidade, o estado fundamental tem ligações duplas menores que as ligações simples (dimerização), que abre um gap na superfície de Fermi, transformando o trans-poliacetileno num semicondutor [30]. O gap entre a banda de valência π e a banda de condução π^* no trans-poliacetileno é cerca de 1,4 eV.

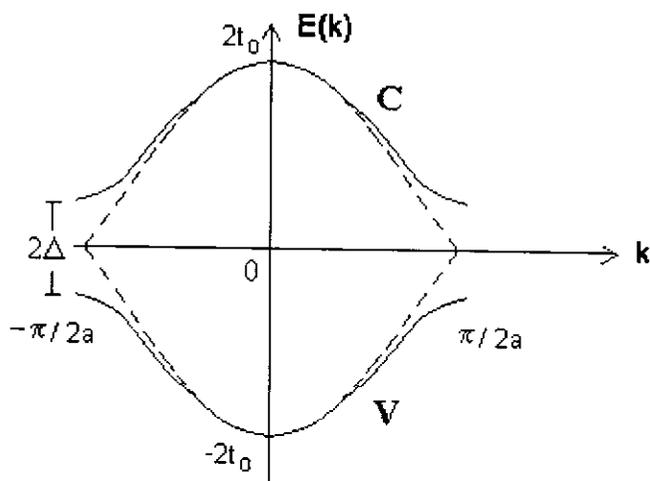
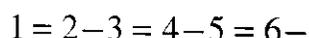
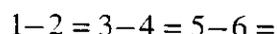


Figura 2.20 Estrutura de banda na zona reduzida. Espectro de energia $E(k)$ para sistemas não dimerizados (linha tracejada) e para sistemas dimerizados (linha contínua) [31]. A variável k é um vetor de onda na primeira zona de Brillouin, t_0 é integral *hopping* entre vizinhos mais próximos, 2Δ é o gap formado pela dimerização.

O trans-poliacetileno tem o seu estado fundamental degenerado uma vez que as ligações simples e dupla podem ser trocadas sem afetar a energia. Entretanto, em outros polímeros, a estrutura molecular favorece uma certa ordem causando um estado fundamental não degenerado. A cadeia de átomos pode ser dimerizada em dois tipos padrões que possuem a mesma energia. Rotulando-se os átomos de 1, 2, 3, ..., pode se ter estruturas ligadas da forma



ou



que são chamadas de fase A e fase B, respectivamente. Nesta notação, – representa uma ligação simples (longa) e = representa uma ligação dupla (curta). Se todos os monômeros são equivalentes e a cadeia é infinita em extensão, as energias dessas estruturas são iguais.

No início de 1960, foi reconhecido que em adição às excitações de elétrons e buracos nos semicondutores dimerizados, um novo tipo de excitação pode existir: uma parede de domínios que separa regiões de diferentes ligações estruturais. Essa excitação foi chamada de ‘misfits’ [32]. A largura das paredes de domínio leva a vários efeitos qualitativos. Primeiro, a variação da energia do sistema quando o centro da parede move-se relativamente à rede é muito pequeno, assim um *misfit* é livre para se mover. Segundo, a grande largura leva a uma massa efetiva extremamente pequena para a excitação. Como resultado da pequena massa efetiva da parede de domínio, esta excitação é verdadeiramente uma

partícula quântica. Pelo fato de que as paredes de domínio é uma excitação que se propaga livremente foi chamada de 'sóliton' [33]. Desde que o movimento do sóliton converte a fase A do material para a fase B (ou vice-versa), estes podem somente ser criados ou destruídos em pares.

O sóliton tem um efeito considerável na distorção da cadeia molecular e tem um efeito igualmente peculiar no espectro eletrônico. Um único estado eletrônico aparece no centro da energia gap quando um sóliton é criado (Figura 2.21) [34]. Este estado é ocupado unicamente por um sóliton neutro. Desde que um sóliton desemparelhado tem spin $\frac{1}{2}$ e todos os outros estados no sistema são spin pares, segue-se que o sóliton neutro tem spin $\frac{1}{2}$. Em termos químicos, o sóliton é um radical livre neutro. Do ponto de vista físico esta excitação é peculiar, desde que para um spin $\frac{1}{2}$ seria esperado para uma carga carregada $\pm e$, como no caso de um elétron e um buraco. Igualmente peculiar, entretanto, é o fato de que um sóliton carregado com carga $\pm e$ tem spin zero. Estas relações reversas de carga-spin são características fundamentais do modelo sóliton do poliacetileno e são comprovadas experimentalmente.

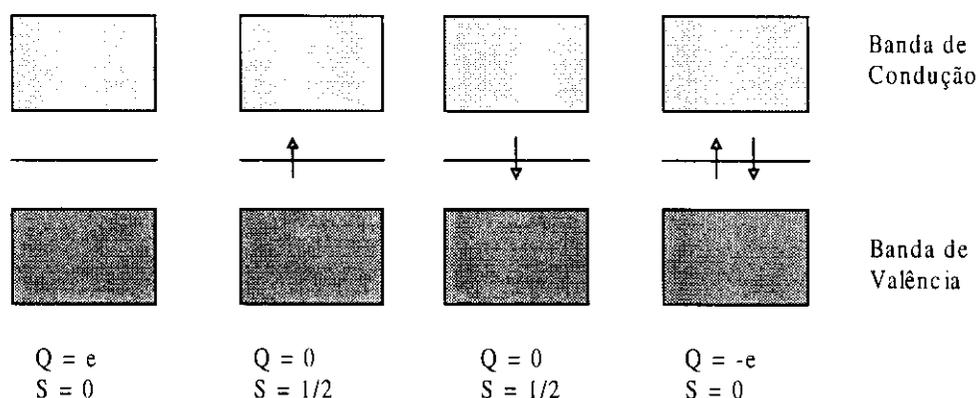


Figura 2.21 Estrutura eletrônica de um sóliton para diferentes estados spin e carga [35].

Os grandes valores dos *gaps* em polímeros condutores, tipicamente entre 1 e 4 eV, são devido à pequena concentração de portadores à temperatura ambiente levando a baixos valores de condutividade, permanecendo abaixo de 10^{-8} S/cm. Portadores de carga podem ser criados pela adição de espécies doadoras ou aceitadoras de elétrons no polímero, causando a condutividade de elétrons (tipo-n) ou buracos (tipo p). Em termos químicos, isto representa a redução ou a oxidação da cadeia polimérica, respectivamente. O procedimento é chamado de *dopagem*, como no caso dos semicondutores convencionais. Os dopantes são tipicamente moleculares com grande afinidade eletrônica (aceitadores) ou com pequeno potencial de ionização (doadores).

A ação de um dopante consiste então, quando se usam agentes doadores, em transferir um elétron para completar o nível localizado; quando se usa um dopante aceitador, o elétron desemparelhado é transferido para a impureza. Em qualquer destes casos, o sóliton torna-se carregado e o sistema passa a apresentar portadores de cargas livres. O mecanismo de condutividade depende então da natureza intrínseca do material.

Para um polímero de estado fundamental degenerado, o composto protótipo é o trans-poliacetileno. Para dopagem do tipo p e supondo que a distorção da cadeia acomoda uma única carga, temos dois casos a considerar. Se o defeito é tal que inverte a dimerização da cadeia, nota-se o surgimento de um nível eletrônico desocupado no meio do gap e o defeito conformacional que possui carga mas não possui spin. Se o defeito não inverte a dimerização, notamos o surgimento de dois níveis no gap, um deles semi-preenchido e o defeito conformacional é chamado de pólaron (estado eletrônico localizado com acompanhamento da distorção da rede).

Ao contrário do sóliton, o pólaron é um defeito que possui carga e spin (Figura 2.22). Para dopagem tipo p, se a distorção da cadeia acomoda uma única carga, como no poliacetileno, tem-se o surgimento de dois níveis dentro do gap do polímero, um dos quais semi-preenchido (pólaron). Se forem duas cargas, também temos dois níveis, ambos desocupados e o defeito é chamado de bipólaron.

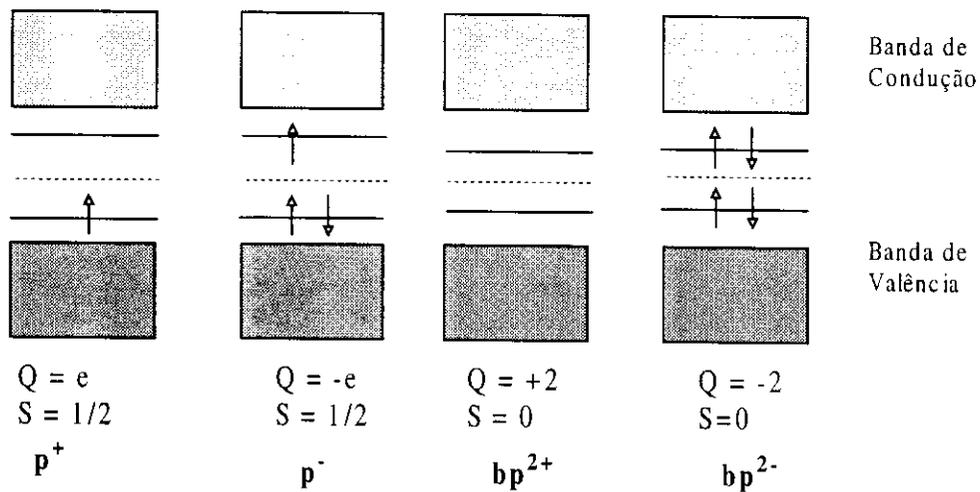


Figura 2.22 Estrutura eletrônica de pólarons e bipolarons.

Os estados solitônicos e polarônicos são a base para o entendimento da condutividade *hopping* e de *tunnelling* típicas em polímeros condutores.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 - INTRODUÇÃO

O primeiro passo para a fabricação dos dispositivos poliméricos foi a preparação de filmes de polímeros que seriam os elementos ativos das estruturas fotovoltaicas. Para isso foram realizadas as sínteses da PANI, POMA e MH-PPV e o processamento do polímero em forma de filmes sobre substratos viáveis, tornando possível a confecção dos dispositivos.

Esse capítulo, trata portanto, da síntese e processamento dos polímeros e também da fabricação da estrutura dos dispositivos e do método de caracterização destes dispositivos.

3.2 - SÍNTESE QUÍMICA DA POLIANILINA E POLI (O – METOXIANILINA)

Para as sínteses químicas da PANI e POMA de baixa massa molar (BMM) foi utilizada a técnica que emprega um excesso de monômero em meio fortemente ácido em baixa temperatura, por ser de realização experimental relativamente simples. Os monômeros utilizados para as sínteses da PANI e POMA foram, respectivamente, a anilina e a anisidina. O método utilizado para as sínteses químicas dos dois polímeros são iguais somente se diferenciando pelo monômero precursor. Após a polimerização, para não obtermos um polímero protonado, em meio ácido HCl, lavou-se o

polímero com uma solução básica de NH_4OH . Como se formam oligômeros residuais da síntese e há impurezas orgânicas na solução, o pó obtido foi lavado também com acetona.

Os monômeros utilizados são da marca MERCK, os quais foram destilados pelo método de destilação fracionada, tendo como objetivo eliminar todas as substâncias oxidadas pela presença de luz. No próximo tópico será descrita a rota da síntese química dos polímeros.

3.2.1 - Síntese química da PANI de BMM

A síntese da PANI pode ser dividida em várias etapas. A primeira é chamada de polimerização, que consiste em dissolver uma certa quantidade (11,52 g neste caso) do agente oxidante (peroxidissulfato de amônio) em um determinado volume de solução aquosa de ácido clorídrico 1,0M, em um béquer, e em outro dissolve-se a anilina em uma solução aquosa de HCl 1,0 M. Ambos os béqueres são resfriados a 0 °C. Em seguida os conteúdos são vagarosamente misturados e deixados sob agitação constante (por agitador magnético) durante 4 horas. Filtra-se então o conteúdo em um funil de Buchner, com papel Wathman número 4. O resultado é um pó verde escuro, característico do polímero em seu estado condutivo (sal de esmeraldina).

O próximo passo é a desdopagem do polímero. O pó resultante foi então colocado sob agitação em uma solução de 1000 ml de NH_4OH 1 M durante 16 horas e após este tempo o valor do pH da solução estava em torno de 10. Filtra-se esta solução até que o subproduto fique incolor, e o pó se torne azul escuro.

O último passo é o processo de secagem do polímero, onde o material é espalhado sob uma placa de Petry, sendo deixado sob vácuo por no mínimo 24 horas. A polianilina obtida tinha uma massa molar em torno de 5.3×10^4 g/mol medida pela técnica GPC.

3.2.2 - Síntese química da POMA (BMM)

A rota utilizada para a síntese química da poli (o-metoxianilina), que é um derivado da polianilina, é exatamente a mesma da descrita acima, com exceção da troca do monômero.

3.3 - SÍNTESE DO POLI(2-METOXI, 5-HEXILOXI-, 1-4-FENILENO VINILENO) (MH-PPV)

Para a obtenção do MH-PPV, foi usado o mesmo esquema de síntese química utilizado por Wudl e Srdanov, em 1993, para a preparação do MEH-PPV. Assim, a rota de síntese pode ser dividida em quatro partes: (a) obtenção do fenóxido, (b) síntese do éter, (c) síntese do dicloreto e (d) preparação do polímero final. A figura 3.2 mostra as reações químicas envolvidas. A seguir, é descrito o esquema da síntese utilizado.¹

Inicialmente, para a obtenção do fenóxido, fig. 3.2-(a), 11 g de metoxi-fenol foi dissolvido em 20 ml de solução de metóxido de sódio em metanol, desoxigenado, e deixado em repouso por 14 horas. Em seguida, após a adição de 20 ml de cloro-hexano e 20 ml de metanol, a solução foi refluxada a 80°C durante 9 horas. Evaporou-se o solvente e 50 ml de éter

¹ Esse polímero foi obtido pela primeira vez no nosso grupo pela Dra. Débora Balogh.

etílico foram adicionados. A solução foi transferida para um funil de separação e adicionou-se 20 ml de hidróxido de sódio. Nesse momento, duas fases foram observadas. A fase inferior (aquosa) foi coletada em um erlenmeyer e 50 ml de solução de hidróxido de sódio foram adicionados, retirando-se, novamente, a fase aquosa. Repetiu-se a adição do hidróxido de sódio e a retirada da fase aquosa até que esta estivesse incolor. Para finalizar, água destilada foi adicionada no funil até que esta apresentasse pH neutro. A fase resultante (éter) foi coletada em um béquer e um fluxo de nitrogênio foi passado na solução até que essa começasse a cristalizar. A solução foi levada para um dessecador, até a total cristalização do éter (cerca de 24-48 H). Para finalizar, os cristais foram guardados protegidos da luz e sob vácuo.

Na etapa de obtenção do dicloreto, fig. 3.2-(c), foi necessário montar o sistema de geração de ácido clorídrico (HCl) mostrado na figura 3.2, onde 15 g de cloreto de sódio (NaCl) foram colocados no erlenmeyer e ácido sulfúrico concentrado no funil de separação com a torneira fechada. No balão, resfriado a 5°C, 2,2 g do éter foram dissolvidos em 100 ml de dioxano. Em seguida, 9 ml de ácido clorídrico concentrado e 5 ml de solução de formaldeído a 37% foram adicionados a solução com o éter. Logo após, abrindo-se a torneira do funil, HCl foi borbulhado na solução durante 30 minutos. A solução foi tampada e deixada sob agitação em temperatura ambiente por 3 horas. Logo depois, a solução foi resfriada e mais 5 ml de formaldeído foram adicionados e novamente HCl foi borbulhado durante 10 minutos. Em seguida, a solução foi deixada sob agitação, por 1 hora, a temperatura ambiente. Os procedimentos de resfriamento, adição de formaldeído e borbulhamento de HCl foram

repetidos por mais duas vezes, quando a solução foi deixada em agitação por 16 horas e em seguida, refluxada por mais 3 horas. Logo após, o solvente foi evaporado até a formação de uma “massa branca”, que foi dissolvida em 30 ml de n-hexano a quente. Para finalizar, metanol foi adicionado à solução até a formação de precipitados brancos e cristalinos (dicloreto), que foram filtrados e lavados com metanol gelado.

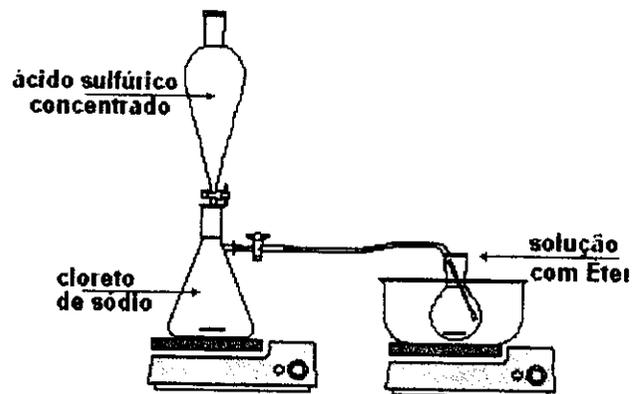


Figura 3.2: Sistema de geração de gás de ácido clorídrico.

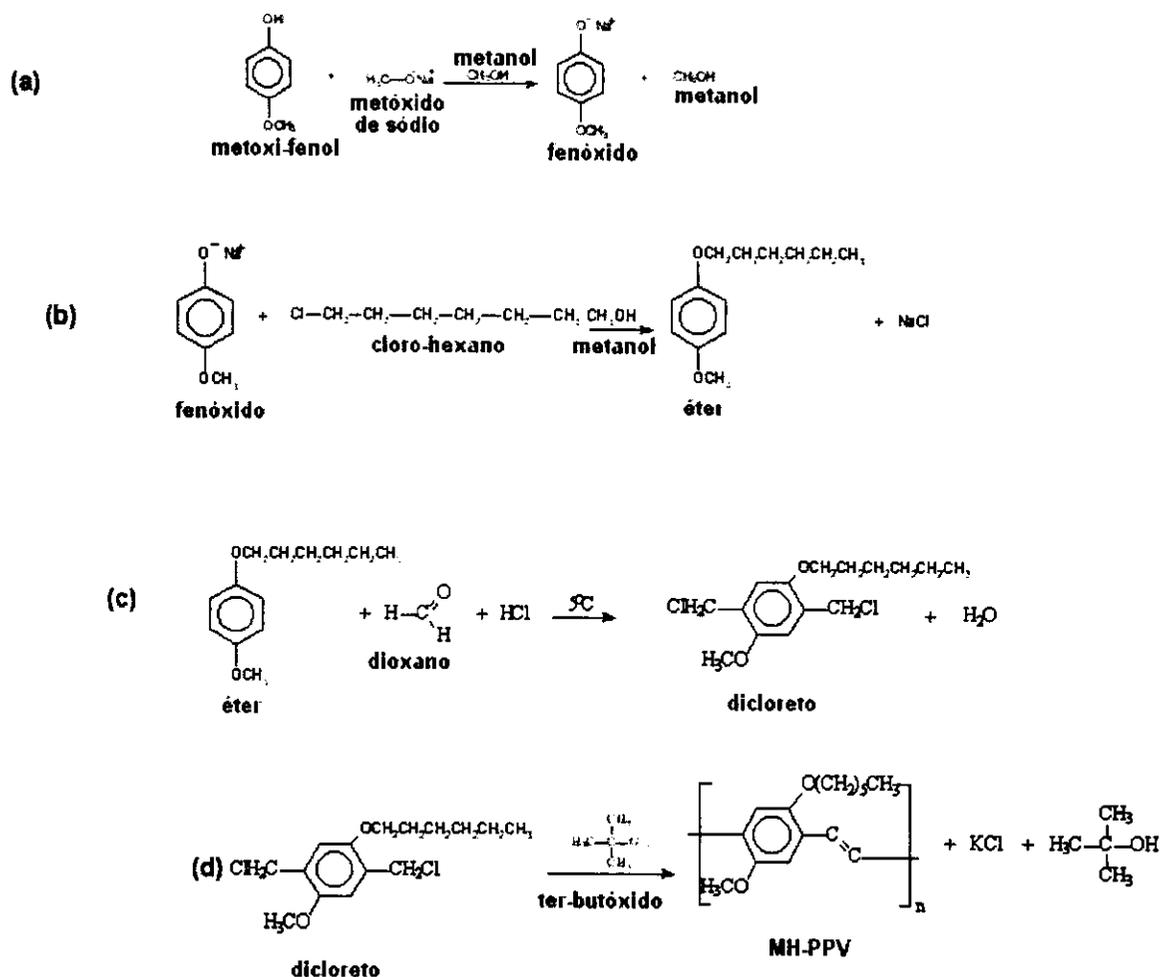


Figura 3.2: Reações químicas envolvidas na síntese do MH-PPV. (a) obtenção do fenóxido, (b) síntese do éter, (c) síntese do dicloreto (d) obtenção do MH-PPV.

Para a obtenção do polímero, fig. 3.2-(d), 0,5 g de dicloreto foram dissolvidos em 10 ml de THF seco e deixados sob agitação. Em seguida, 40 ml de solução de ter-butóxido de potássio foram adicionados gota a gota à solução, que permaneceu em agitação por 24 horas. Precipitou-se o polímero em 250 ml de metanol, filtrou-se e lavou-se com metanol em um funil de Büchner. Para finalizar, o produto da reação foi dissolvido em 250 ml de THF a 60 °C e posteriormente, precipitado em 400 ml de metanol. O

polímero foi, então, filtrado e lavado com metanol e transferido para um dessecador a vácuo protegido da luz.

3.4 - PROCESSAMENTO DE FILMES

A fabricação dos filmes foi realizada utilizando dois métodos (casting) já conhecidos na literatura. Uma das técnicas utilizadas foi a de espalhamento da solução sobre o substrato por gotejamento cuidadoso, e a consequente evaporação do solvente resultando em uma película uniforme aderida ao substrato; a outra técnica é a de spin-coating que em princípio é semelhante à anterior diferindo pelo fato de que o substrato sofre uma rotação controlada. Os substratos usados, conforme o tipo de dispositivo, foram os seguintes: placa de vidro, lâmina de silício, e sob o ITO.

3.4.1 - Filmes de PANI

A preparação dos filmes de PANI foi realizada dissolvendo-se o polímero em NMP, pois de acordo com a literatura a PANI obtida pela síntese é completamente solúvel em N-metil pirrolidona (NMP).

Foram feitas soluções de PANI com concentração de 1%, ou seja, 0.1 g de PANI para 10 ml de solução. Para se obter uma solução homogênea o solvente é adicionado ao polímero em doses de 20, 30 e 50% do seu volume inicial em intervalos de aproximadamente três minutos mantendo-se uma agitação constante. Em seguida, filtra-se a solução em um sistema funil/kitassato com papel filtro (Whatman 4) e então a solução é novamente

filtrada em um funil de cerâmica, que tem por objetivo eliminar alguns aglomerados que ainda estejam na solução.

A obtenção dos filmes é feita pela técnica de espalhamento simples depositando-se uma quantidade de solução de PANI em substratos adequados; estes substratos são colocados em uma chapa aquecedora a uma temperatura de 55°C por aproximadamente 10 horas até a evaporação do solvente.

Os filmes são retirados do substrato mergulhando-se as lâminas, já com os filmes, em uma placa de Petry com água destilada. Os filmes são então retirados das lâminas com a ajuda de uma espátula se existir o objetivo de se ter filmes auto-sustentáveis.

3.4.2 - Filmes de POMA

Enquanto a PANI só é bem solúvel em NMP, a POMA, por sua vez, é solúvel em NMP e em clorofórmio, por isso foram feitas soluções usando os dois solventes com concentração, também de 1%. A POMA não forma aglomerados como a PANI sendo, portanto, sua obtenção mais simples. Para isto basta adicionar ao polímero o solvente escolhido e agitar por alguns minutos, independente de qual seja ele.

Para a POMA obtivemos filmes pelas duas técnicas “*casting*”.

Técnica de espalhamento simples

O procedimento de preparação de filmes de POMA é o mesmo descrito para a PANI, somente com a diferença de que quando a solução é

feita com clorofórmio não é necessário deixar os substratos em uma chapa aquecedora. Basta deixá-lo em temperatura ambiente em média por uma hora; pois o clorofórmio é bem mais volátil que o NMP.

Técnica spin-coating

Neste caso o substrato é colocado em um *spinner* e a solução de POMA e clorofórmio com a mesma concentração de 1%, é depositada sobre este substrato com velocidade de rotação 2070 rpm pelo tempo de 60 segundos. Após este tempo depositou-se a mesma solução novamente e repetiu-se a operação. Este processo foi repetido por 5 vezes. Ao término deste procedimento o substrato contendo o filme ficava exposto à temperatura ambiente por volta de 20 minutos.

3.4.3 - Filmes de MH-PPV

Para a obtenção dos filmes finos de MH-PPV, o polímero foi dissolvido em clorofórmio em concentrações 0,5 mg/ml. Em seguida, essa solução foi depositada sobre os substratos desejados, também por *spin-coating* ou espalhamento simples, o *spin-coating* com velocidade de rotação 1200 rpm durante 90 s, e levadas a uma estufa a vácuo a 50⁰C, para eliminar possíveis resíduos do solvente. Filmes auto-sustentáveis desse polímero foram obtidos utilizando-se lâminas de vidro. Por outro lado, filmes sobre ITO por espalhamento simples foram obtidos com concentrações de MH-PPV em clorofórmio de 1 mg/ml.¹

¹ A confecção dos filmes de MH-PPV foi realizada em conjunto com o Ms. Rodrigo Bianchi.

As espessuras dos filmes foram medidas em um aparelho Mitutoyo 519-105.

3.5 - DOPAGEM DOS FILMES

A condutividade de filmes poliméricos é um fator determinante para se obter o efeito fotovoltaico, das células fotovoltaicas, e também o efeito de fotocondução. Por esse motivo, o processo de dopagem tem que ser bem controlado, e é necessário um estudo particular para filmes crescidos por cada processo.

O controle dessa dopagem significa, primeiramente, aumentar a condutividade dos filmes. Entretanto essa condutividade não pode alcançar valores que tornem o filme muito condutor, inibindo assim os efeitos de interação da luz com o polímero.

Os filmes auto sustentáveis foram dopados com solução aquosa de HCl com várias concentrações e com tempos de dopagem diferentes.

As concentrações de HCl eram obtidas a partir da equação:

$$N_1V_1 = N_2V_2 \quad (3.1)$$

onde N_1 é a normalidade conhecida da solução 1, V_1 é o volume da solução 1 a ser determinado e N_2 a normalidade da solução 2 previamente fixada e a ser obtida e V_2 o volume da solução 2, também fixado.

Usou-se N_1 igual a 12 M, ou seja, ácido clorídrico concentrado; N_2 a normalidade buscada, por exemplo, igual a 0,1 M e V_2 , o volume da solução aquosa desejada de HCl, igual a 100 ml.

As amostras auto-sustentáveis de PANI foram dopadas em soluções aquosas de HCl de concentrações 0,1 M, 0,2 M, 0,3 M, 0,4 M, 0,5 M, 0,6 M, 1M e em vapor de HCl 12 M concentrado.

As soluções aquosas de HCl com uma determinada concentração foram colocadas em béqueres e logo após o filme auto sustentável foi imerso nessas soluções pelo tempo que se desejava, os tempos utilizados variaram de 5 a 10 minutos. Após ter se alcançado o tempo desejado, o filme era retirado da solução com a ajuda de um papel absorvente e mantido sobre pressão até sua secagem.

3.6 - FABRICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

A idéia inicial para a fabricação dos dispositivos era fazer filmes de PANI, POMA e MH-PPV sob o substrato ITO, pois o ITO seria um dos eletrodos para as estruturas. O substrato ITO foi escolhido, devido a sua transparência no visível. Com isto em vista foram feitos filmes finos todos estes sobre substratos de ITO.

Os primeiros dispositivos tiveram como elemento ativo a polianilina, em sua forma não dopada, porém não apresentaram o efeito fotovoltaico, muito provavelmente pela baixa condutividade. O próximo passo seria a dopagem, entretanto, quando se dopava o filme de PANI sobre o substrato ITO o polímero se soltava deste, portanto, a única maneira cabível foi se fazer filmes auto-sustentáveis de PANI e depois dopá-los; outro problema observado foi que o outro eletrodo a ser utilizado, ou seja, o alumínio (Al) quando era evaporado a vácuo em filmes dopados com HCl era atacado quimicamente por este, tornando inviável a evaporação de Al.

No caso da POMA, quando não dopada, também não foi obtido sucesso quando era depositada no substrato ITO pela técnica de espalhamento simples, pois o efeito fotovoltaico não era observado. Quando dopada não só se soltava do substrato como também ficava toda quebradiça impossibilitando as medidas. Para este tipo de estrutura a POMA foi então descartada, quando o depósito do filme era feito através da técnica *spin-coating* a dopagem era possível, porém quando a estrutura ia ser medida entrava em curto circuito, pelo motivo do filme ser muito fino.

Com o filme de MH-PPV pela técnica de espalhamento simples não tivemos nenhum problema em deixá-lo sobre o substrato ITO, porém pela técnica *spin-coating* ocorria o mesmo problema da POMA por *spin-coating*.

A primeira estrutura de dispositivo que obtivemos sucesso foi com a polianilina auto-sustentável com diferentes dopagens. Estes filmes dopados foram colocados entre dois eletrodos, em uma estrutura do tipo *sanduíche*, os eletrodos usados foram ITO em uma das faces e Al na outra, figura 3.3.

É importante ressaltar que o ITO é considerado um bom injetor de buracos na PANI, enquanto que o alumínio deve injetar, razoavelmente bem, elétrons.

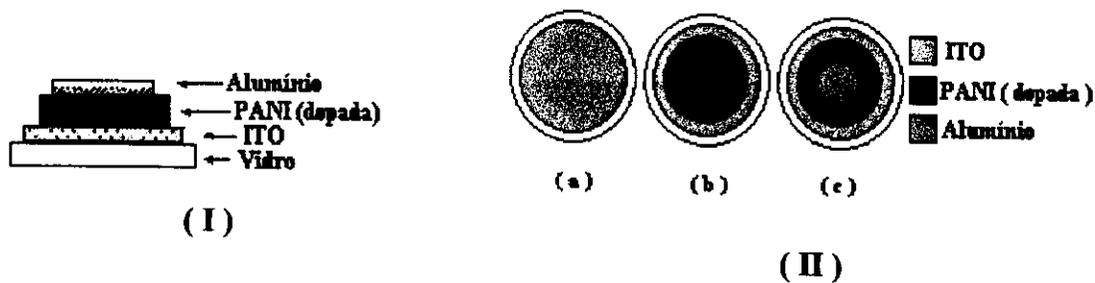


Figura 3.3: Visões (I) lateral e (II) frontal do dispositivo com PANI (dopada).

Devido ao ataque ao eletrodo de alumínio evaporado o dispositivo só funcionou tendo como eletrodo uma placa plana de alumínio fortemente pressionada contra o filme de PANI. A área de iluminação efetiva do dispositivo foi de 0.19cm^2 .

Para a próxima estrutura utilizou-se um substrato de ITO, figura 3.4(II-a); onde o filme de MH-PPV depositado pela técnica de espalhamento simples está aderido ao ITO figura 3.4 (II-b), logo após foi evaporado a vácuo Al sobre o filme de MH-PPV figura 3.4(I) e 3.4(II-c), sendo a estrutura bem semelhante a anterior e a área efetiva a mesma, 0.19cm^2 .

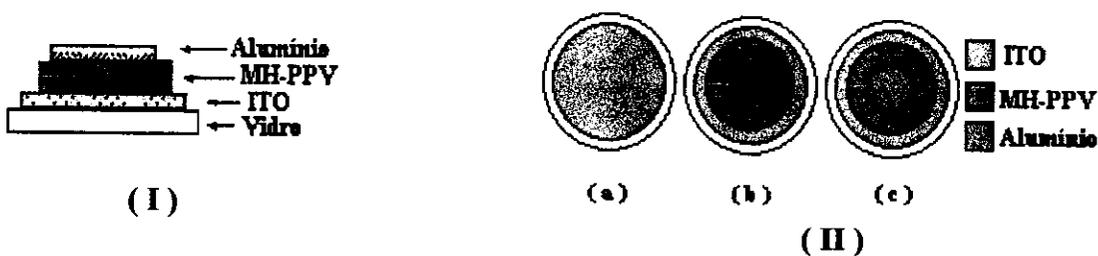


Figura 3.4: Visões (I) lateral e (II) frontal do dispositivo com MH-PPV.

Uma outra estrutura feita foi a de junção tipo *pin*, tendo então os polímeros a função desse semiconductor intrínseco (i) introduzido entre os

semicondutores tipo p e tipo n, neste caso foram usados tanto a POMA quanto a PANI não dopadas.

Na terceira estrutura em um substrato de ITO, figura 3.5(II-a), foi depositado um filme fino de silício amorfo (Si-a) tipo p, figura 3.5(II-b), e sobre ele depositou-se POMA ou PANI pela técnica de espalhamento simples, figura 3.5(II-c). Em seguida sobre a camada de POMA ou PANI foi crescida uma camada de silício microcristalino tipo n (figura 3.5(II-d)) e sobre toda a estrutura foi evaporado Al, figura 3.5(I) e 3.5(II-e).

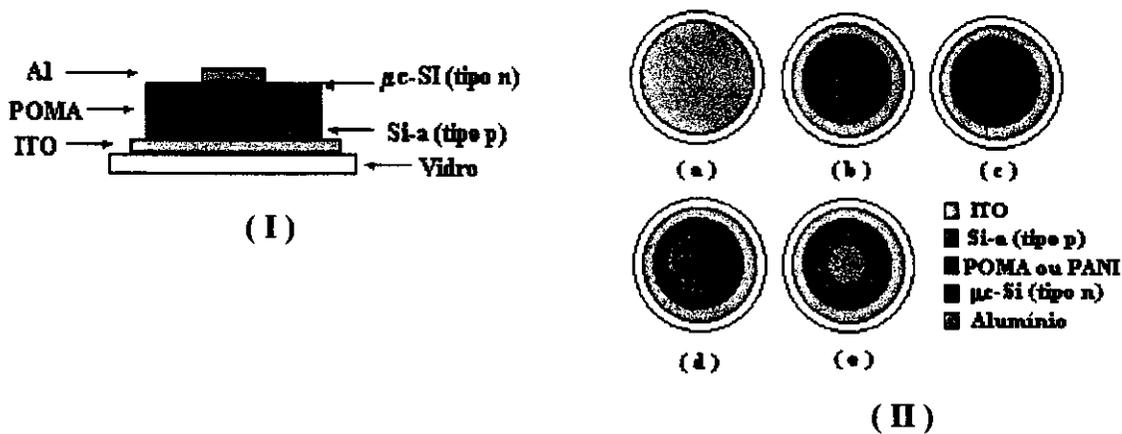


Figura 3.5 - Visões (I) lateral e (II) frontal do dispositivo do tipo pin.

A deposição do silício amorfo tipo n e tipo p foram feitas no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica, pelo Dr. Ely Dirani. A técnica de preparação das amostras está descrita abaixo.

As amostras são preparadas em um reator do tipo PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition). Este reator é composto por uma câmara de deposição, sistema de controle de entrada de gases (MFM - mass flow meters), sistema de vácuo (limpeza $\sim 10^{-6}$ torr e processo ~ 100 mtorr) com bombas rotativas e turbomolecular e controle de temperatura do

substrato. A deposição se dá a partir da fase gasosa onde as moléculas dos gases utilizados (SiH_4 – silano, PH_3 – fosfina, H_2 – Hidrogênio) são quebrados por um plasma de rádio-freqüência e o material sólido resultante se deposita sobre o substrato (vidro, ITO, polímero, metal, etc.).

As condições de deposição da camada dopada tipo n^+ de silício microcristalino hidrogenado $\mu\text{-Si:H (n}^+)$ foram as seguintes:

- temperatura de deposição = 100°C ;
- densidade de potência de rádio freqüência (r.f.) = $62,5 \text{ mW/cm}^2$;
- razão $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 2,0\%$;
- razão $(\text{PH}_3 + \text{SiH}_4)/\text{H}_2 = 0,5\%$
- pressão de deposição = 100 mtorr ;
- tempo de deposição = 60 minutos.

Alguns resultados são apresentados abaixo para películas obtidas nestas condições:

Tabela 3.1 Parâmetros de deposição obtidos para uma película.

AMOSTRA	PRESSÃO DE DEPOSIÇÃO (mtorr)	ESPESSURA (nm)	TAXA DE DEPOSIÇÃO (nm/min)	CONDUTIVIDADE σ_d (S/cm)	ÍNDICE DE REFRAÇÃO	GAP ÓPTICO E_g (eV)	FRAÇÃO CRISTALINA X_c (%)	TAMANHO DE GRÃO δ (nm)
p100	100	60	1	$5,5 \cdot 10^{-5}$	3,391	2,07	29,23	3,48

3.7 - CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

Após a síntese dos polímeros e da fabricação das estruturas, foi feita a caracterização elétrica dos dispositivos. De acordo com a teoria de dispositivos semicondutores, para poder se caracterizar um dispositivo fotovoltaico, é necessário fazer curvas características corrente contra tensão dos dispositivos no escuro e sobre iluminação, como pode ser visto no capítulo 2, figura 2.10.

Para a caracterização I-V dos dispositivos foi utilizado o instrumento de medição HP 4145 – *SEMICONDUCTOR PARAMETER ANALYSER*, que é um instrumento programável de testes que permite medir, analisar e graficar os principais parâmetros de dispositivos semicondutores. A amostra a ser medida foi então conectada a HP 4145, em modo de diodo; além disso, o dispositivo foi exposto a várias condições de iluminação. A lâmpada usada para a incidência de luz foi uma lâmpada incandescente ELH 300 W controlada por meio de um variac. A partir disso, curvas I-V características foram obtidas. O esquema de montagem para as medidas pode ser visto na figura 3.6. A potência incidente na amostra foi determinada através de uma célula padrão de silício calibrada, fornecida pelo LME da Escola Politécnica.

Esse tipo de sistema já é comumente usado para medir células solares convencionais como, por exemplo, as células de silício, por esta razão o sistema de medidas usado era o sistema de pontas.

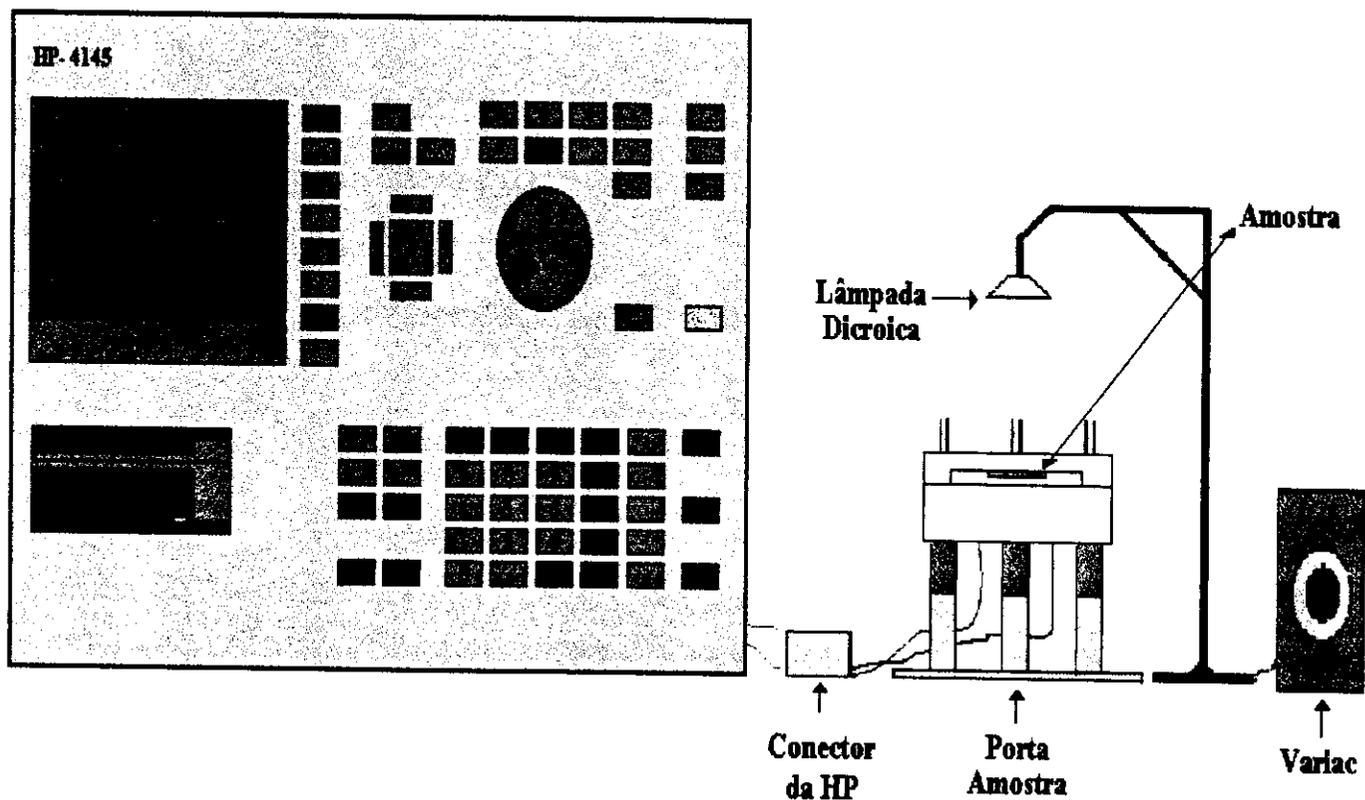
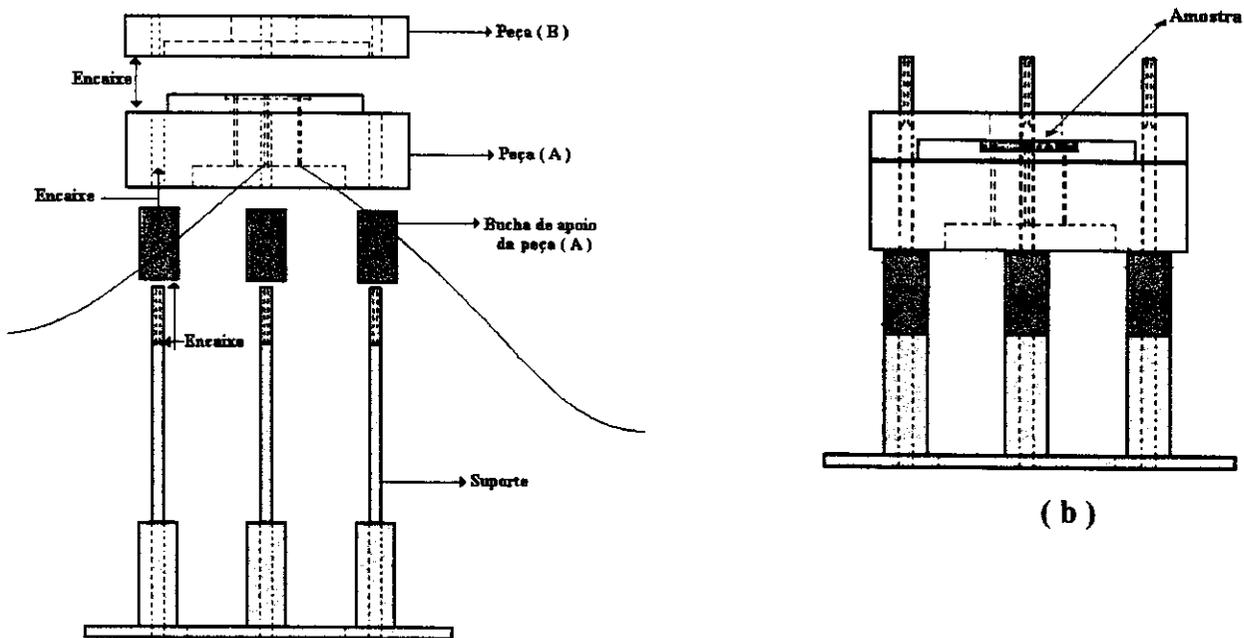


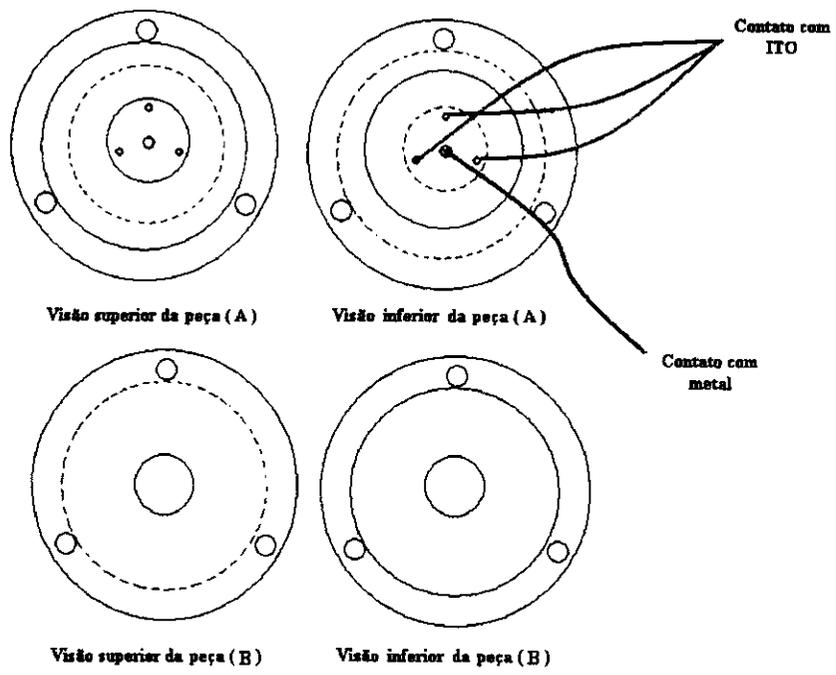
Figura 3.6 Esquema da montagem do sistema para medidas de características I-V.

Nas medidas do efeito fotovoltaico na PANI, devido ao fato do filme ser auto-sustentável, foi pressionado por meio de uma placa de alumínio (que serviu de eletrodo) o filme contra o ITO (eletrodo transparente). Com essa simples estrutura, guiada por três parafusos, como mostrada na figura 3.7, foi possível realizar as curvas características I-V.



(a)

(b)



(c)

Figura 3.7 Suporte de amostras (a) Visão lateral do suporte desmontado, (b) visão lateral do suporte montado e (c) visão superior e inferior do porta amostra.

Também para caracterizar uma célula fotovoltaica foi necessário fazer medidas de resposta espectral, que em resumo mede em qual comprimento de onda o efeito fotovoltaico é mais eficiente. Foi usado para isso, o método da corrente de curto circuito, ou seja, mede-se a corrente de curto circuito para cada comprimento de onda incidente. Em alguns dispositivos houve muita dificuldade para fazer esta medida pois as correntes de curto circuito eram da ordem de nA; felizmente foram montados alguns dispositivos onde a corrente de curto-circuito atingia valores da ordem de μA . Nessas medidas usou-se uma lâmpada de Xenônio e o comprimento de onda foi selecionado por meio de vários filtros entre 350 nm a 1050 nm. A medida da corrente foi obtida pela HP 4145.

O resultado das medidas para a caracterização elétrica dos dispositivos poliméricos serão mostradas e discutidas no próximo capítulo.

CAPÍTULO 4
RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos com os dispositivos de PANI, POMA e MH-PPV enfocando os efeitos fotovoltaico e fotocondutor desses polímeros. Serão apresentadas as medidas características I-V de diodo (no escuro e sob iluminação), medidas do fator de preenchimento (FF) e rendimento no caso de células fotovoltaicas, e também as curvas de resposta espectral. No caso do MH-PPV, mostra-se que o dispositivo fabricado tem uma característica “reversível”, isto é, opera, ao mesmo tempo, como fotovoltaico e como eletroluminescente.

O arranjo experimental utilizado para a caracterização dos dispositivos pode ser visto na figura 3.6. Primeiramente obtém-se a curva no escuro e em seguida as curvas sob iluminação. As medidas foram feitas à temperatura ambiente. Muitas das medidas de caracterização elétrica foram realizadas no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP, São Paulo.

4.2 DISPOSITIVOS COM POLIANILINA DOPADA

4.2.1 Fotocondutividade negativa

Antes de apresentar os resultados que mostram o caráter fotovoltaico das estruturas poliméricas, vamos apresentar um resultado,

até certo ponto surpreendente, que é o efeito que ocorre quando a luz é absorvida pela amostra de PANI. Esse efeito faz diminuir a corrente que atravessa o dispositivo, e por isso denomina-se “fotocondução negativa”.

A fotocondutividade negativa pode ser explicada considerando-se que sob iluminação espécies “capatadoras” de portadores livres são geradas, diminuindo-se assim a mobilidade dos portadores. Mergulhão, *et al* [36] recentemente observaram em efeito transiente de fotocondução negativa em POMA e a explicação foi a geração dessas espécies, denominadas defeitos excitônicos na cadeia, de tempo de vida relativamente longo da ordem de décimos de milisegundos. Consta na literatura fortes evidências da geração desses centros excitônicos com tempos de minutos e até horas [37-38].

Dentro de uma visão simples, a variação da condutividade pode ser determinada pelo caminho livre dos portadores (λ) e pelo seu tempo de localização (τ), esses parâmetros podem ser relatados pela densidade de defeitos e sua energia. Tem-se então:

$$\mathbf{J = en(\tau/\lambda)^{-1}} \quad (4.1)$$

onde n é a concentração de portadores livres. Sem iluminação, todos os parâmetros são tomados como valores intrínsecos. O decaimento na corrente observado na fig. 4.1 logo após o pulso de luz pode ser explicado assumindo que a absorção de luz causa a produção de espécies de defeitos excitônicos, causando quebra na conjugação e tendo como consequência a diminuição do caminho livre médio e/ou modificando o tempo de localização.

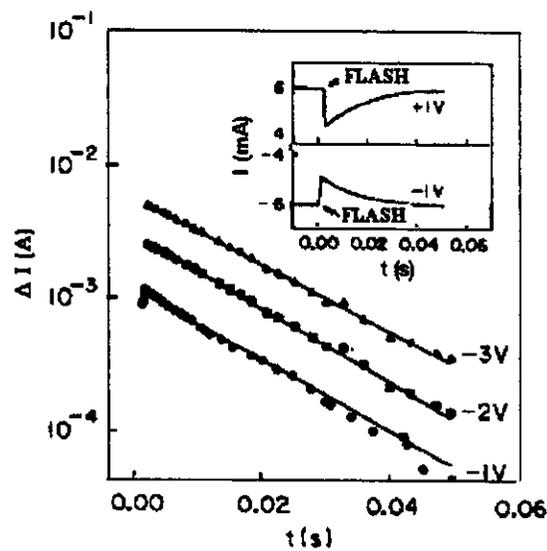


Figura 4.1 Amostra uniformemente protonada: medida da corrente logo após pulso de luz [36].

Sendo a concentração dessas espécies N_{phot} e o tempo de localização τ_{phot} , a distância entre as espécies e a cadeia polimérica ($1/(N_{\text{phot}}a^2)$), onde a é a distância média inter-cadeia, é fácil ver que neste caso

$$\Delta I = I_{\text{escuro}} \left[\frac{\tau_{\text{phot}} N_{\text{phot}}}{\tau_{\text{phot}} N_{\text{phot}} + \tau_{\text{intr}}/a^2 \lambda_{\text{intr}}} \right] \quad (4.2)$$

Se o segundo termo do denominador prevalecer, então $\Delta I \propto \tau_{\text{phot}} N_{\text{phot}}$. Então ΔI pode ser controlado pela evolução temporal da concentração de espécies fotoproduzidas.

As estruturas de dispositivo utilizadas para essas medidas, que serão analisados a seguir, são do tipo mostrado na figura 3.3, (ITO/PANI (dopada)/Al), sendo a polianilina auto-sustentável o elemento ativo. Foram feitos dispositivos de PANI para diferentes graus de dopagem, variando a concentração da solução dopante e o tempo de mergulho na solução.

A figura 4.2 mostra a curva I-V para a PANI dopada com solução aquosa de HCl 0.1 M pelo tempo de 5 minutos. As curvas apresentadas apresentam visível retificação principalmente a obtida no escuro, mas

observa-se que o efeito de iluminação tende a diminuir a condutividade do material quando polarizado no modo direto, devido ao efeito de “fotocondução negativa”.

Observa-se, claramente, que a condutividade no escuro é superior à obtida quando o dispositivo é iluminado com 19 mW/cm^2 , que tem condutividade superior à iluminada com 34 mW/cm^2 .

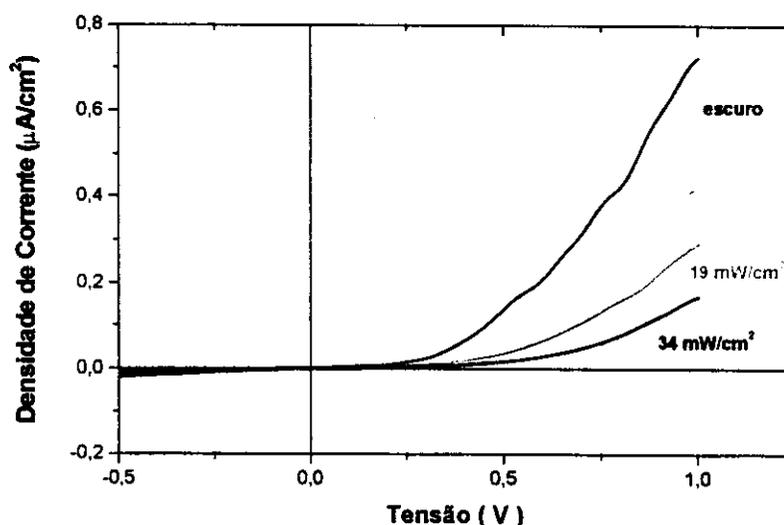


Figura 4.2 Curva I-V característica da estrutura ITO/PANI(dopada com HCl 0.1M por 5 min. /Al) para várias intensidades de luz.

Na tabela 4.1 abaixo são colocados os valores de condutividade calculados através da extrapolação das curvas I-V para as diferentes potências de luz incidente. Pelos valores de condutividade podemos ver que essa amostra é fracamente dopada.

Tabela 4.1 - Características obtidas da curva I x V da célula ITO/PANI(dopada)/Al. (dopagem com HCl 0.1 M, tempo de dopagem 5 min., espessura do filme l = 5 μm).

Condições de Iluminação	σ (S/cm)
Escuro	6.1×10^{-10}
19 mW/cm ²	2.6×10^{-10}
34 mW/cm ²	2.1×10^{-10}

Já para amostra dopada numa solução HCl 0.2 M com 6 minutos de mergulho, observa-se que o efeito fotocondutivo tende a desaparecer (fig. 4.3).

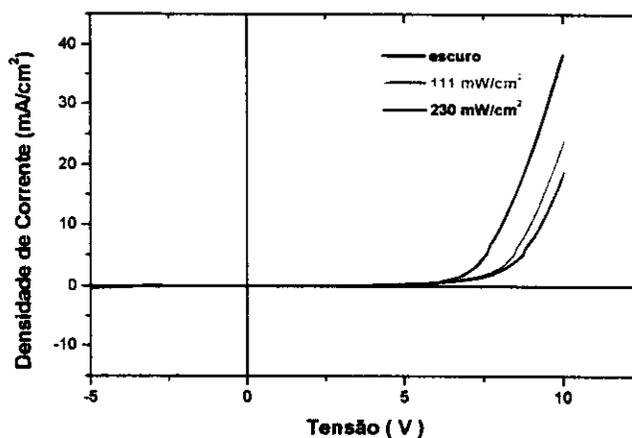


Figura 4.3 Curva I-V característica da estrutura ITO/PANI(dopada com HCl 0.2M por 6 min.)/Al para várias intensidades de luz.

O resultado, apesar da condutividade agora ser quatro ordens de grandeza maior (ver tabela 4.2), ainda mostra o efeito de retificação, mas

o efeito de fotocondução negativa, já é muito reduzido. A tensão limiar, no entanto, saltou de alguns décimos de milivolts para mais de cinco volts e sofreu um pequeno deslocamento para valores maiores quando sob iluminação.

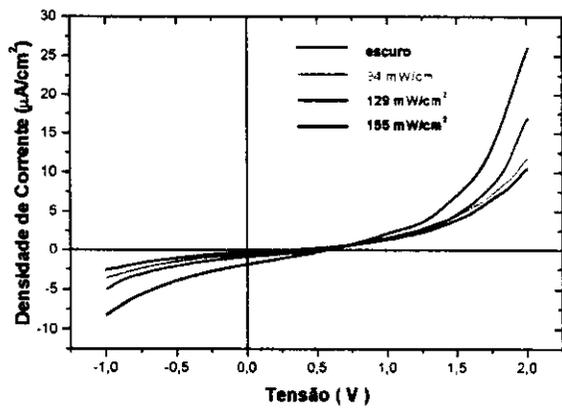
É bom ressaltar que em nenhuma dessas estruturas foi observado efeito fotovoltaico.

Tabela 4.2 - Características obtidas da curva I x V da célula ITO/PANI(dopada)/Al. (dopagem com HCl 0.2 M, tempo de dopagem 6 min., espessura do filme $l = 5 \mu\text{m}$).

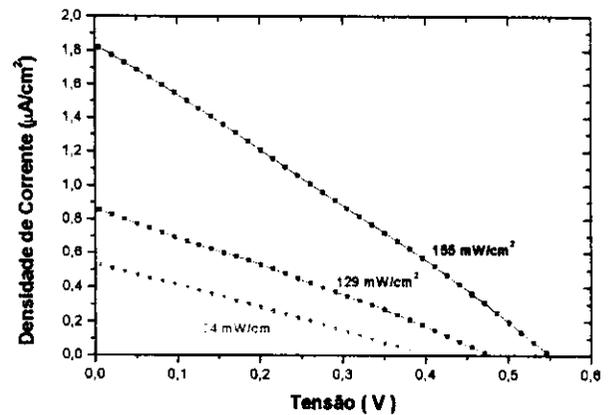
Condições de Iluminação	σ (S/cm)
Escuro	7.2×10^{-6}
111 mW/cm^2	5.6×10^{-6}
230 mW/cm^2	4.8×10^{-6}

4.2.2 Efeito fotovoltaico

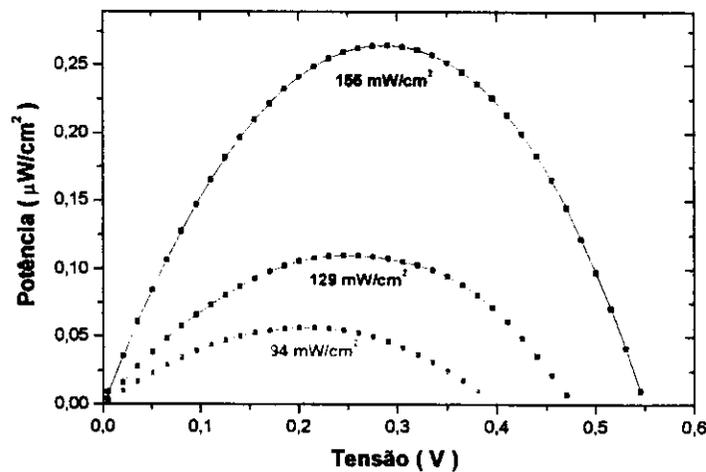
As curvas IxV apresentadas na fig. 4.4 foram realizadas com outro dispositivo PANI, com a mesma espessura da figura 4.3 só se diferenciando da amostra anterior pelo tempo de dopagem, sendo neste caso 10 minutos em solução aquosa de HCl 0.2 M. As figuras 4.4(b) e 4.4(c), mostram o efeito fotovoltaico no dispositivo.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.4 (a) Curva I-V característica da estrutura ITO/PANI(dopada com HCl 0.2M por 10 min.)/Al para várias intensidades de luz; (b) Análise do quarto quadrante de 4.4(a) e (c) Curva potência contra a tensão.

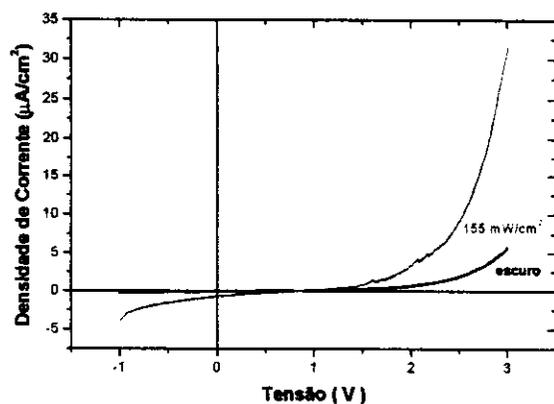
A fig. 4.4(b) mostra o trecho da curva no quarto quadrante onde se pode observar, com mais detalhe, a forma da curva fotovoltaica e o efeito da iluminação na corrente de curto circuito e na voltagem de circuito aberto. Os valores de corrente são muito baixo e a curva é quase uma reta sendo, portanto, bastante deformada quando comparada à de uma célula fotovoltaica padrão. Apesar do efeito fotovoltaico ser bem

evidente, as características da célula são pobres, muito provavelmente devido à elevada resistência em série da célula. Observa-se, também, o efeito acentuado da resistência em paralelo que atua principalmente na variação da tensão V_{oc} . A influência da resistência paralela no dispositivo parece, no entanto, ser menor. Analisando a fig. 4.4(a) vemos uma corrente de curto circuito que aumenta sensivelmente com o aumento da potência de luz incidente. A condutividade da amostra à 155 mW/cm^2 tem um valor em torno de $2.6 \cdot 10^{-8}$ S/cm. A figura 4.4(c) mostra a potência gerada no dispositivo contra a tensão aplicada. Do valor máximo obtido em cada curva de potência podemos extrair o valor do fator de preenchimento da célula (FF) e o valor de eficiência de conversão (η) a partir das equações (2.23) e (2.24). Na tabela 4.3 abaixo veremos os valores obtidos experimentalmente.

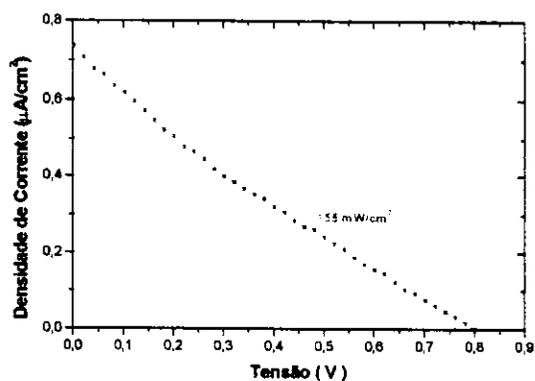
Tabela 4.3 - Características obtidas da curva I x V da célula ITO/PANI(dopada)/Al. (dopagem com HCl 0.2 M, tempo de dopagem 10 min., espessura do filme $l = 5 \mu m$).

Condições de Iluminação	J_{sc} ($\mu A/cm^2$)	V_{oc} (V)	FF	η
Escuro	-----	0.31	-----	-----
94 mW/cm^2	-0.53	0.39	0.27	5×10^{-7}
129 mW/cm^2	-0.86	0.48	0.26	8×10^{-7}
155 mW/cm^2	-1.82	0.55	0.26	1.6×10^{-6}

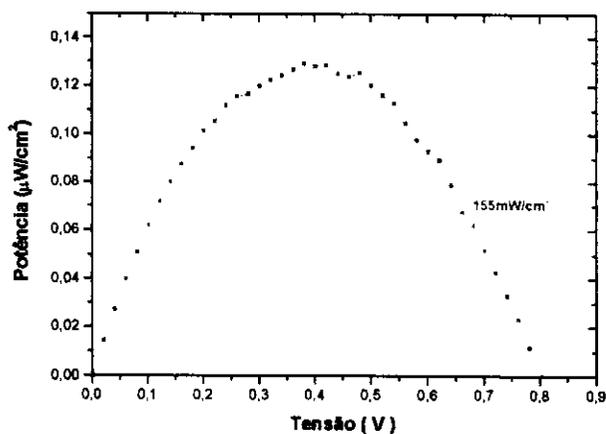
Na figura 4.5 pode ser visto curvas I-V características para uma estrutura com PANI dopada com solução aquosa de HCl 0.3 M durante o tempo de 6 minutos.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.5 (a) Curva I-V característica da estrutura ITO/PANI(dopada com HCl 0.3M por 6 min.)/Al para várias intensidades de luz; (b) Análise do quarto quadrante de 4.5(a) e (c) Curva potência contra a tensão aplicada.

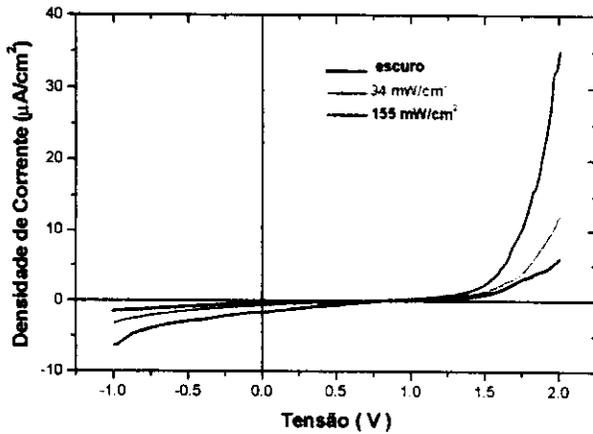
Observando, primeiramente, a figura 4.5(a) se vê uma clara retificação sobre polarização direta sendo mais evidente para a curva sob iluminação de 155 mW/cm^2 . Sob iluminação é observada também a presença de I_{sc} mostrando, assim, a presença do efeito fotovoltaico. O valor da condutividade à 155 mW/cm^2 é de $4.6 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$. Na fig. 4.5(b) é possível observar a curva no quarto quadrante da fig. 4.5(a) que também, neste caso, é bem deformada. Pela figura 4.5(c) é observado a potência gerada pela amostra contra a tensão aplicada com 155 mW/cm^2 . Os dados experimentais obtidos estão na tabela 4.4 abaixo.

Tabela 4.4 - Características obtidas da curva I x V da célula ITO/PANI(dopada)/Al. (dopagem com HCl 0.3 M, tempo de dopagem 6 min., espessura do filme $l = 10 \text{ }\mu\text{m}$).

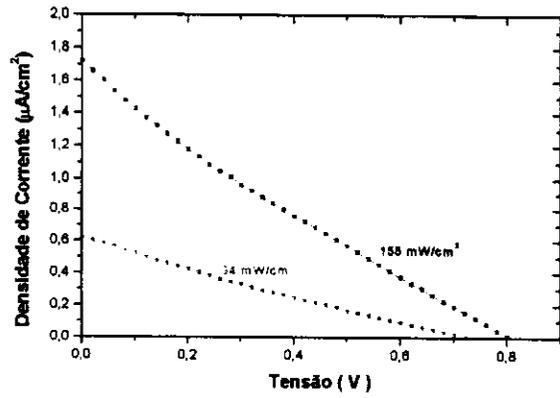
Condições de Iluminação	J_{sc} ($\mu\text{A/cm}^2$)	V_{oc} (V)	FF	η
Escuro	-----	0.45	-----	-----
155 mW/cm^2	-0.73	0.79	0.22	8×10^{-7}

A figura 4.6, mostra a característica para uma amostra com PANI dopada com HCl 0.3M por 10 minutos, sua condutividade à 155 mW/cm^2 está em torno de $1.1 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$. Como no caso anterior tem-se a ocorrência do efeito fotovoltaico. Com o aumento no tempo de dopagem em relação ao anterior, que era de 6 minutos, a condutividade aumenta como se esperava. Nota-se, também, a curva de retificação na fig. 4.6(a) em polarização direta. Pela fig. 4.6(b) é possível ver que o efeito da

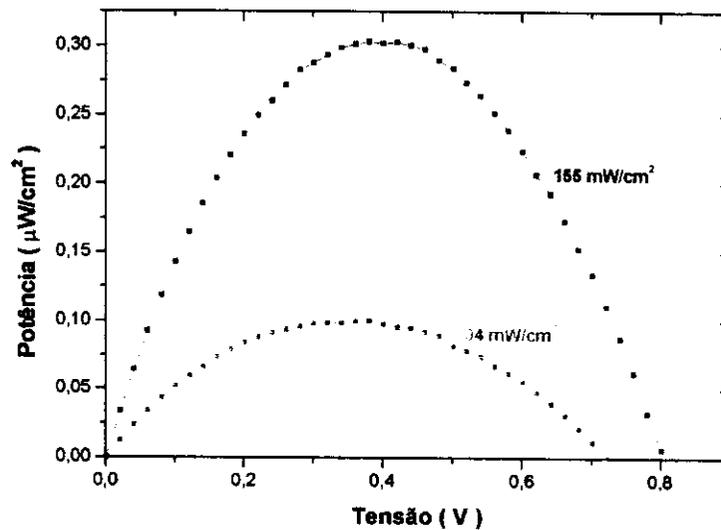
resistência em série é grande, tendo também o efeito da resistência em paralelo no potencial de circuito aberto. Os parâmetros fotovoltaicos característicos estão listados na tabela 4.5.



(a)



(b)



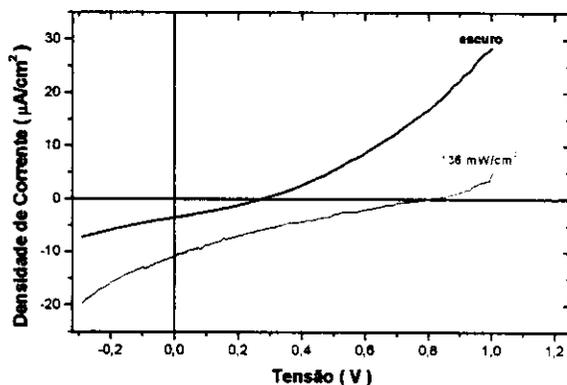
(c)

Figura 4.6 (a) Curva I-V característica da estrutura ITO/PANI(dopada com HCl 0.3M por 10 min.)/Al para várias intensidades de luz; (b) Análise do quarto quadrante de 4.6(a) e (c) Curva potência contra a tensão aplicada.

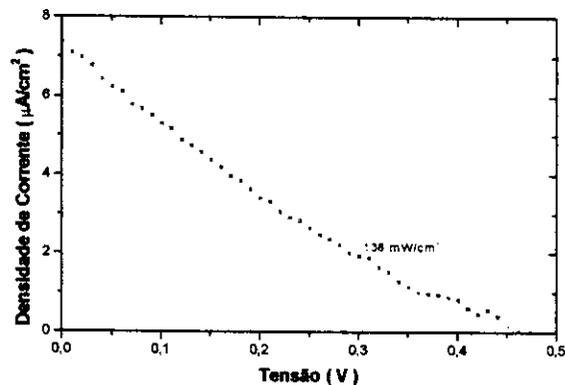
Tabela 4.5 - Características obtidas da curva I x V da célula ITO/PANI(dopada)/Al. (dopagem com HCl 0.3 M, tempo de dopagem 10 min., espessura do filme l = 10 μm).

Condições de Iluminação	J_{sc} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{oc} (V)	FF	η
Escuro	-----	0.67	-----	-----
94 mW/cm^2	- 0.61	0.72	0.23	1.1×10^{-6}
155 mW/cm^2	- 1.72	0.80	0.22	1.9×10^{-6}

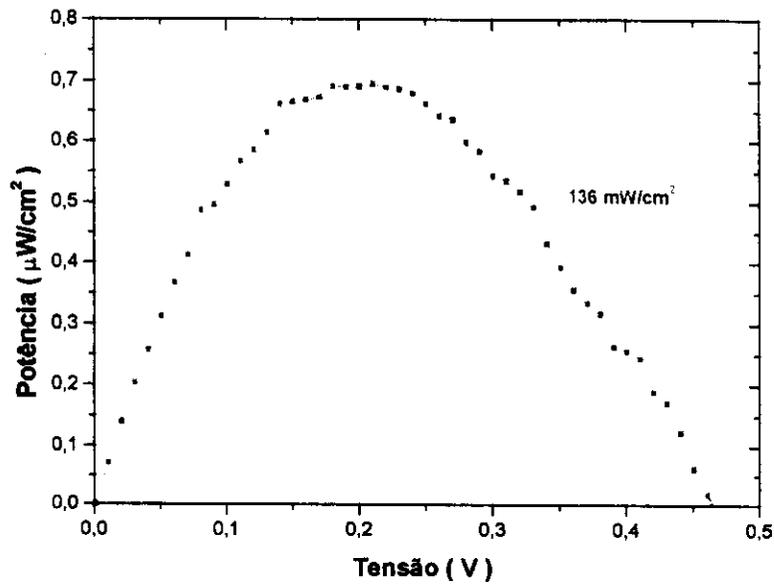
Na figura 4.7, é possível ver as medidas feitas para a amostra de PANI dopada com HCl 0.5M com 6 minutos de imersão.



(a)



(b)



(c)
Figura 4.7 (a) Curva I-V característica da estrutura ITO/PANI (dopada com HCl 0.5M por 6 min.)/Al para várias intensidades de luz; (b) Análise do quarto quadrante de 4.7(a) e (c) Curva potência contra a tensão aplicada.

A figura 4.7(a) mostra claramente o efeito fotovoltaico, porém neste caso é notada a presença de uma corrente de curto circuito no escuro. Essa corrente pode ocorrer devido a uma pequena voltagem gerada por formação de barreiras de potencial nas interfaces metal-polímero, denominada voltagem espontânea [38]. A condutividade da amostra no escuro é $6.7 \cdot 10^{-7}$ S/cm. A figura 4.6(b) mostra a curva sob iluminação de potência igual a 136 mW/cm^2 descontando a corrente de curto circuito no escuro. Os valores experimentais para ambos os casos estão na tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Características obtidas da curva I x V da célula ITO/PANI(dopada)/Al. (dopagem com HCl 0.5 M, tempo de dopagem 6 min., espessura do filme l = 12 µm). (— contendo a I_{SC} no escuro e — descontando a I_{SC} no escuro).

Condições de iluminação	J _{SC} (µA/cm ²)		V _{OC} (V)		FF		η	
	—	—	—	—	—	—	—	—
Escuro	-3.4	-----	0.27	-----	-----	-----	-----	-----
136 mW/cm ²	-10.8	-7.4	0.79	0.46	0.19	0.20	1.2x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁶

4.2.3 Resposta espectral do dispositivo com PANI

As medidas de resposta espectral foram realizadas de acordo com o descrito no capítulo 3, item 3.7. A figura 4.8 mostra a curva de resposta espectral para o dispositivo com PANI dopada com solução aquosa de HCl 0.3 M com 10 minutos de imersão. Foi usada uma célula padrão de silício para se poder calibrar as medidas para os dispositivos com polianilina de acordo com a resposta espectral e a eficiência quântica (Q_C) da célula padrão (figs. 4.9 e 4.10). Para se obter a eficiência quântica da amostra (Q_A) a partir da resposta espectral do dispositivo com PANI, usou-se a seguinte relação:

$$Q_A = (I_A A_C / I_C A_A) Q_C \quad (4.3)$$

onde I_A é a corrente de curto-circuito da amostra, A_A a área efetiva da amostra (19 mm^2), I_C é a corrente de curto-circuito da célula padrão e A_C a área efetiva da amostra (16 mm^2).

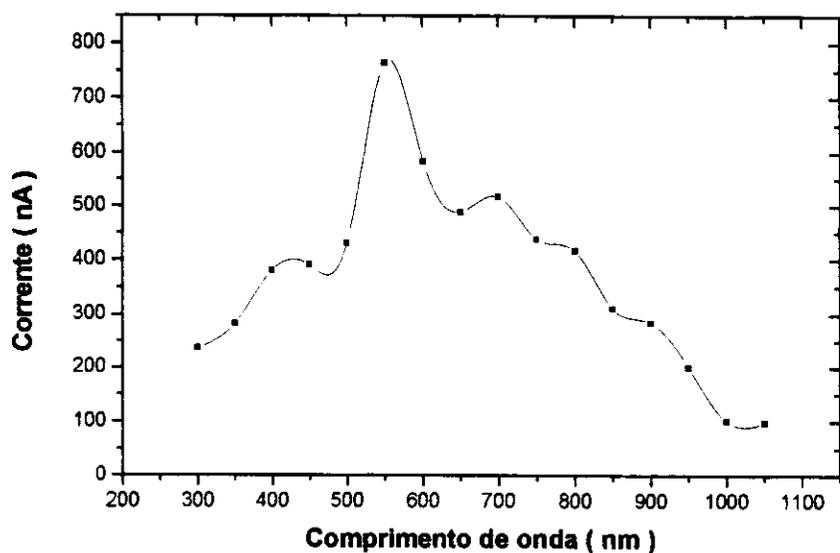


Figura 4.8 Curva de resposta espectral do dispositivo ITO/PANI(dopada)/Al (PANI dopada com solução aquosa de HCl 0.3 M por 10 minutos).

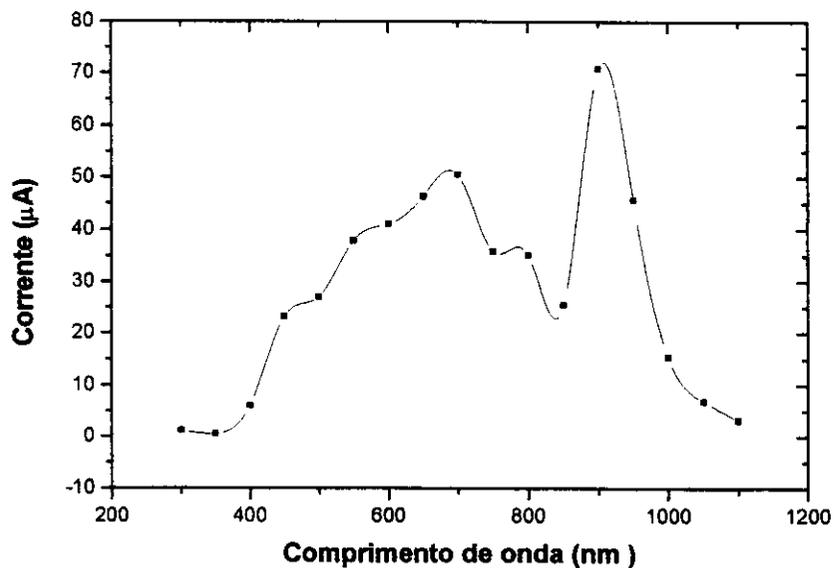


Figura 4.9 Resposta espectral da célula padrão

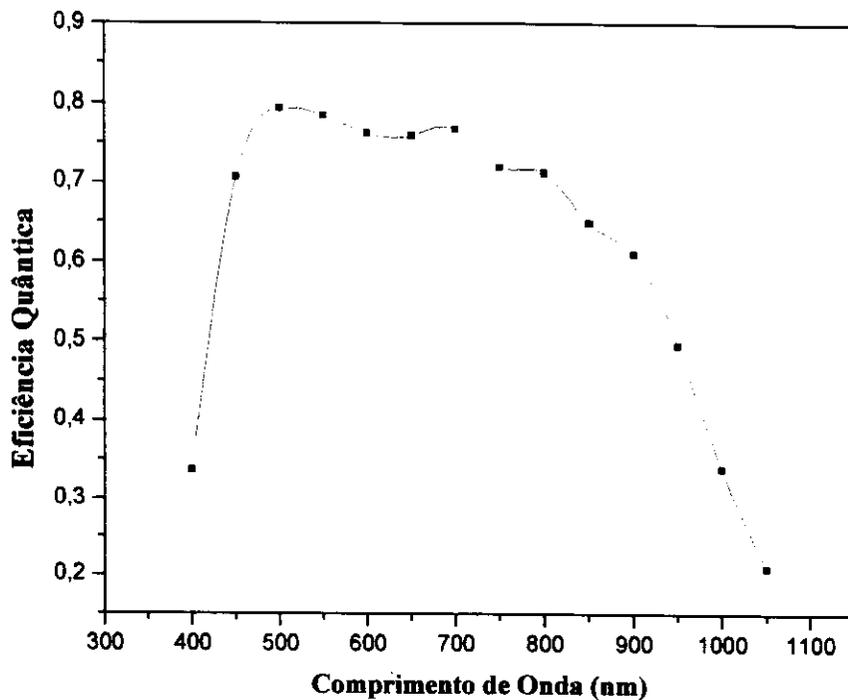


Figura 4.10 Eficiência quântica da célula padrão.

Na figura 4.11 se vê a curva de eficiência quântica para a PANI auto-sustentável dopada com HCl 0.3 M por 10 minutos, obtida através da equação 4.1.

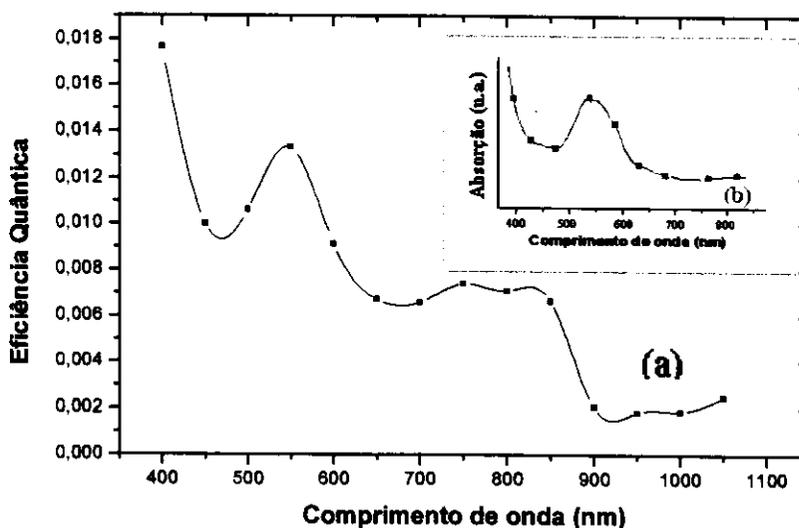


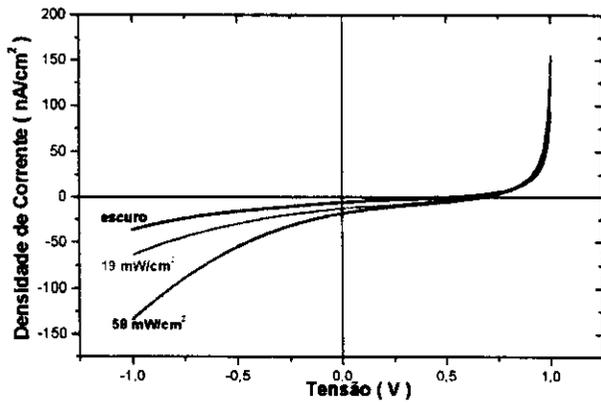
Figura 4.11 (a) Curva de eficiência quântica do dispositivo ITO/PANI(dopada)/Al (PANI dopada com solução aquosa de HCl 0.3 M por 10 minutos) e (b) Curva do espectro de absorção da PANI fracamente dopada fig.8 ref.[40]).

Pela figura 4.11(a) é possível notar picos de maior eficiência quântica em 400 nm, 550 nm e em uma faixa de 750 a 850 nm, sendo o primeiro a maior eficiência da célula fotovoltaica medida, a fig. 4.11(b) mostra uma curva de absorção para a PANI dopada em torno de 10^{-5} M de HCl por 16 horas. Nota-se que a curva de eficiência quântica acompanha a curva de absorção nesse intervalo do espectro.

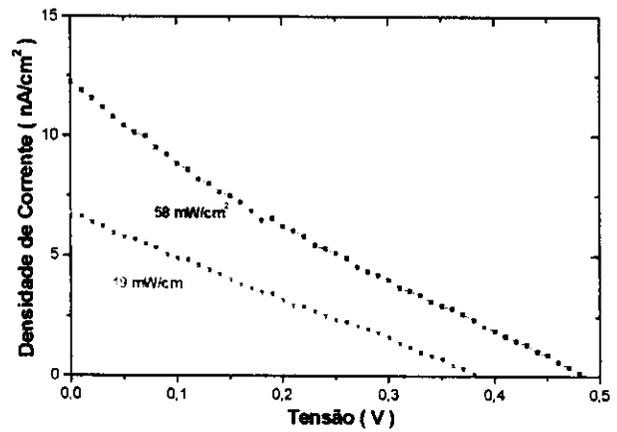
4.3 DISPOSITIVOS DO TIPO JUNÇÃO pin UTILIZANDO PANI E POMA NÃO DOPADAS

Neste item serão apresentados os resultados das curvas características I-V da estrutura tipo junção pin. Os filmes de PANI e POMA foram ambos depositados pela técnica espalhamento simples sobre o substrato com silício amorfo, as estruturas que serão analisadas a seguir são do tipo da figura 3.5.

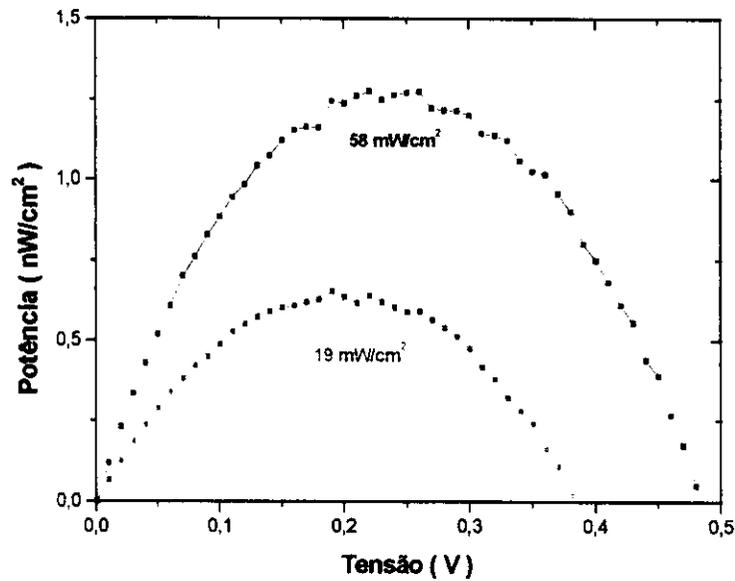
A figura 4.12(a) mostra a curva I-V da estrutura pin tendo o filme de POMA não dopada como o semiconductor intrínseco (i) do dispositivo. É bom ressaltar que a mesma estrutura sem o filme polimérico, isto é só a junção pn, não mostra nenhum efeito fotovoltaico. Com isso fica assegurado que os portadores separados na célula são realmente gerados no polímero.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.12 (a) Curva I-V característica da estrutura pin tendo como elemento ativo a POMA, para várias intensidades de luz; (b) Análise do quarto quadrante de 4.12(a) descontando I_{SC} no escuro e (c) Curva potência contra a tensão aplicada.

A figura 4.12(a), mostra que para o aumento da intensidade de luz temos um aumento de I_{SC} (corrente de curto circuito), porém vemos que quando a amostra não está sobre iluminação temos também uma corrente

de curto-circuito que pode ser explicado por uma diferença de potencial oriunda de diferentes tensões nas interfaces causadas por diferentes funções trabalho dos materiais dos eletrodos. A condutividade da amostra é $1.3 \cdot 10^{-9}$ S/cm. Na figura 4.12(b) reproduz-se o quarto quadrante da figura anterior descontando I_{SC} no escuro. Observa-se, também nesse caso, um grande efeito de resistência em série assim como o efeito de resistência em paralelo. A figura 4.12(c) mostra a relação da potência gerada contra a tensão aplicada. Os parâmetros obtidos experimentalmente podem ser vistos na tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Características obtidas da curva I x V da célula fotovoltaica tipo pin. (— contendo a I_{SC} no escuro e — descontando a I_{SC} no escuro).

Condições de iluminação	J_{SC} (nA/cm ²)		V_{OC} (V)		FF		η	
	—	—	—	—	—	—	—	—
Escuro	-5.9	-----	0.52	-----	-----	-----	-----	-----
19 mW/cm ²	-12.5	-6.3	0.62	0.38	0.29	0.27	12×10^{-8}	3.3×10^{-8}
58 mW/cm ²	-18.2	-12.3	0.68	0.49	0.25	0.21	0.5×10^{-8}	0.2×10^{-8}

Na figura 4.13, observa-se a curva característica $I \times V$ para um dispositivo fotovoltaico do tipo pin, tendo a PANI não dopada a função do semiconductor intrínseco i .

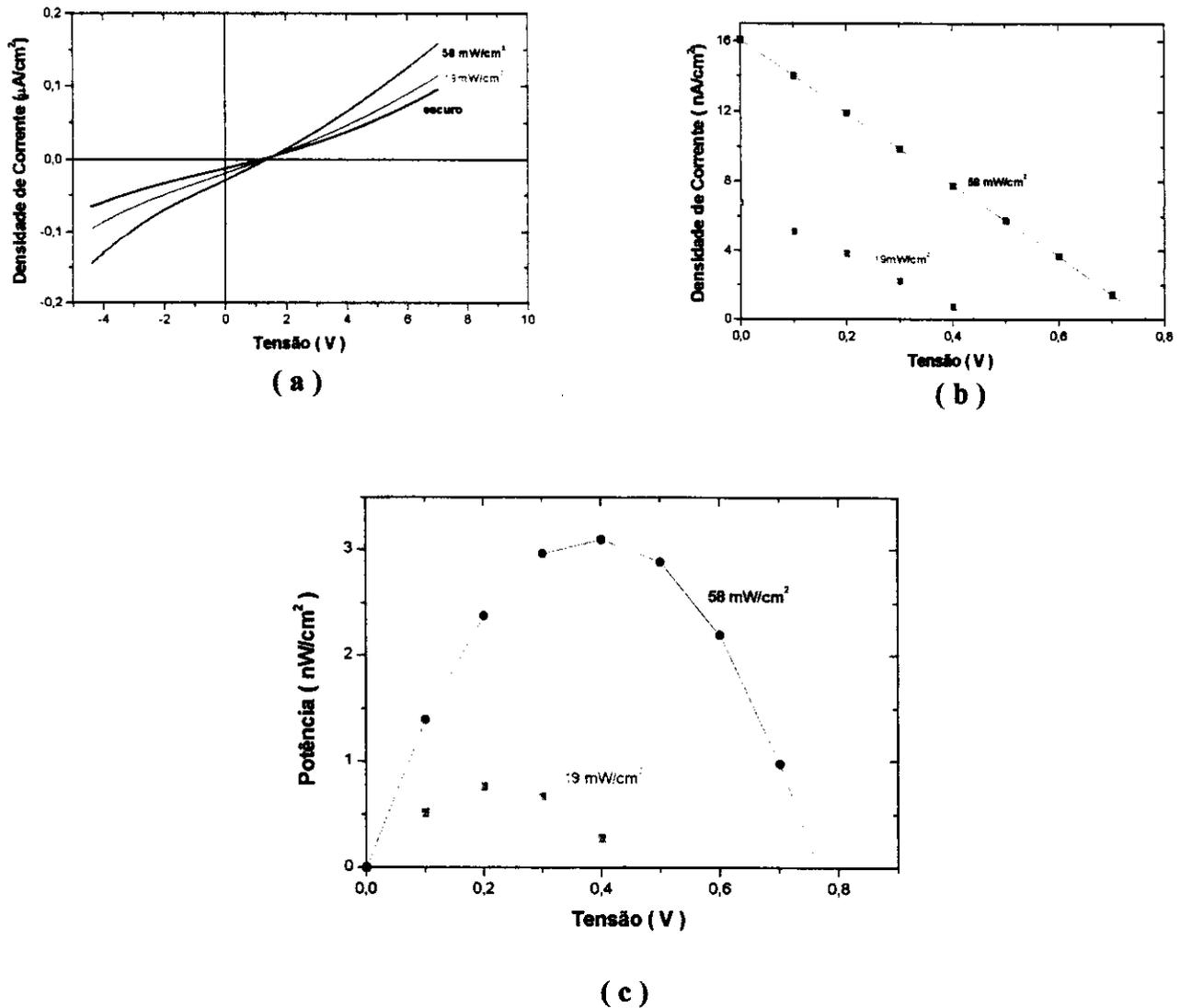


Figura 4.13 (a) Curva I-V característica da estrutura pin tendo como elemento ativo a PANI para várias intensidades de luz; (b) Análise do quarto quadrante de 4.13(a) descontando I_{SC} no escuro e (c) Curva potência contra a tensão aplicada.

Observando a figura 4.13(a) é evidente a ocorrência de efeito fotovoltaico, pois a corrente de curto-circuito aumenta com o aumento da potência da luz incidente. Entretanto a curva I-V é próxima de um

sistema puramente ôhmico, não apresentando retificação. Neste caso, é também observada a presença de uma corrente de curto-circuito mesmo sem incidência de luz. Isso provavelmente se deve ao mesmo motivo do dispositivo pin com POMA. Ou seja, os efeitos de potenciais nas interfaces ITO/Si-a (tipo p) e Si- μ c(tipo n)/Al. Na figura 4.13(b) é mostrada a expansão do quarto quadrante da fig. 4.13(a), descontando-se a corrente de curto-circuito no escuro. Deixa evidente o efeito de resistência em série e em paralelo. A condutividade da amostra está em torno de $2.1 \cdot 10^{11}$ S/cm. A fig. 4.13(c) mostra a curva da potência gerada pela célula fotovoltaica. A comparação dos parâmetros característicos com a I_{SC} no escuro e com o desconto desta estão na tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Características obtidas da curva I x V da célula fotovoltaica tipo pin. (— contendo a I_{SC} no escuro e ——— descontando a I_{SC} no escuro).

Condições de iluminação	J_{SC} (nA/cm ²)		V_{oc} (V)		FF		η	
	—	———	—	———	—	———	—	———
Escuro	-12.5	-----	1.13	-----	-----	-----	-----	-----
19 mW/cm²	-19.3	-6.8	1.25	0.43	0.25	0.25	3.2×10^{-7}	0.4×10^{-7}
58 mW/cm²	-28.7	-16.2	1.33	0.76	0.25	0.25	1.7×10^{-7}	0.5×10^{-7}

4.4 DISPOSITIVO COM MH-PPV

Neste t3pico ser3o mostradas as curvas caracter3sticas I-V para a estrutura da figura 3.4, tendo o MH-PPV como elemento ativo.

Na figura 4.14 3 observada a curva caracter3stica I-V para a amostra com MH-PPV sem nenhuma ilumina3o. Nota-se um comportamento bem semelhante ao de um diodo retificador, conduzindo bem em polariza3o direta e praticamente n3o conduz em polariza3o reversa.

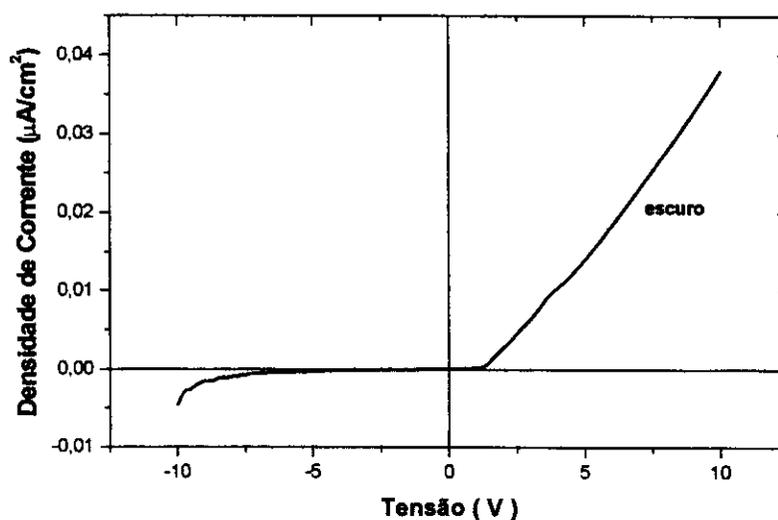


Figura 4.14 Caracter3stica I-V para a estrutura ITO/MH-PPV/Al no escuro.

A figura 4.15 mostra curvas I-V caracter3sticas para o dispositivo com MH-PPV sob v3rias condi3o3es de ilumina3o, e fica bem evidente pela fig. 4.15(a) o efeito fotovoltaico. Observa-se a deform3o das curvas no quarto quadrante pela figura 4.15(b). A condutividade da amostra est3 em torno de $2 \cdot 10^{-10}$ S/cm. A tabela 4.9 mostra os par3metros fotovoltaicos adquiridos atrav3s da figura 4.15.

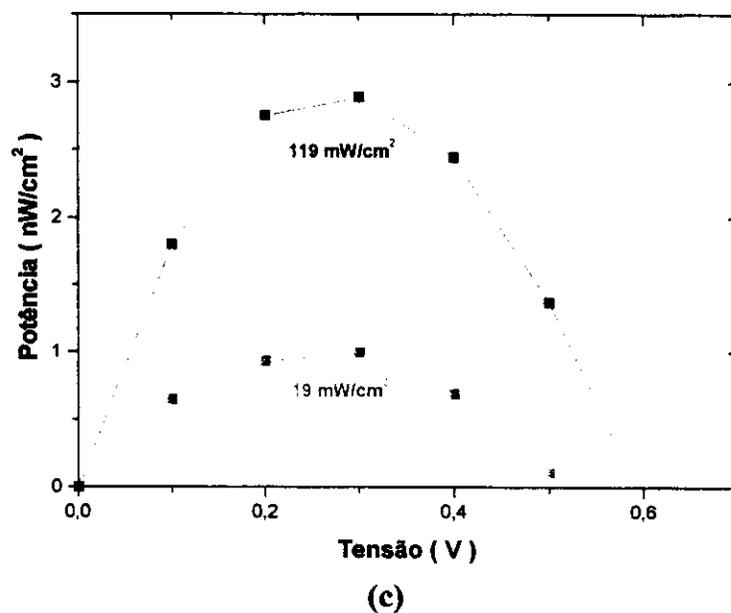
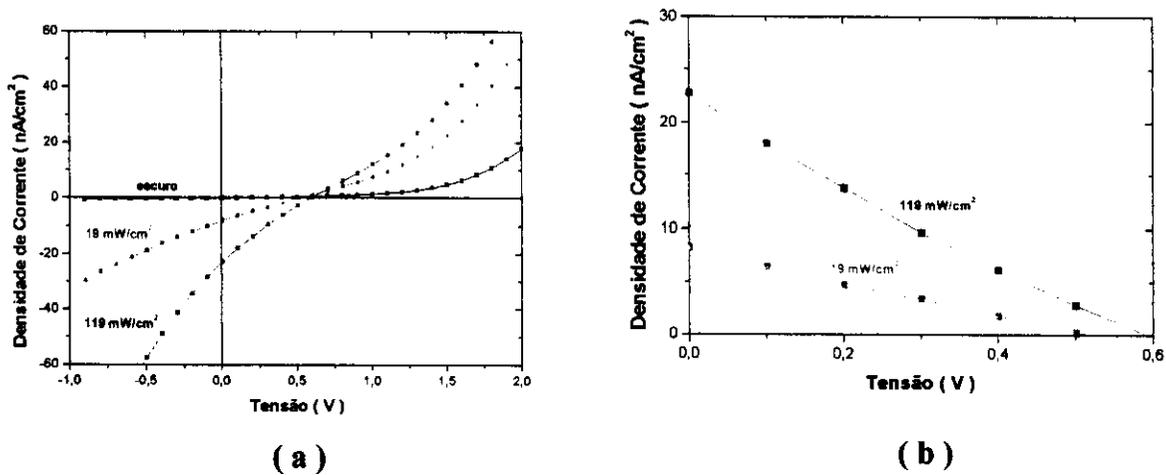


Figura 4.15 (a) Curva I-V característica da estrutura tendo como elemento ativo o MH-PPV, para várias intensidades de luz; (b) Análise do quarto quadrante de 4.15(a) e (c) Curva potência contra a tensão aplicada.

Tabela 4.9 - Características obtidas da curva I x V da célula ITO/MH-PPV/Al.

Condições de Iluminação	J_{sc} (nA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η
Escuro	-----	0.26	-----	-----
19 mW/cm ²	-8.21	0.52	0.23	5,2 x 10 ⁻⁸
119 mW/cm ²	-22.7	0.59	0.22	2,4 x 10 ⁻⁸

A figura 4.16 apresenta curvas I-V para um mesmo dispositivo MH-PPV de mesma estrutura que a anterior. Na figura 4.17 é possível ver as curvas de absorção, fotoluminescência e eletroluminescência desse dispositivo dentro do espectro de 200 a 900 nm.¹ O dispositivo emite uma cor avermelhada e da curva de emissão observa-se que o pico principal ocorre em 606 nm.

Podemos então fabricar um dispositivo que opera como fotovoltaico, gerando eletricidade quando sob iluminação, e ao mesmo tempo eletroluminescente, emite luz ao ser atravessado por uma corrente elétrica. Podemos dizer, então, que nesse sentido esse é um dispositivo fotônico reversível.

¹ As medidas das figuras 4.10 e 4.11 foram realizadas pelo Ms. Rodrigo Fernando Bianchi.

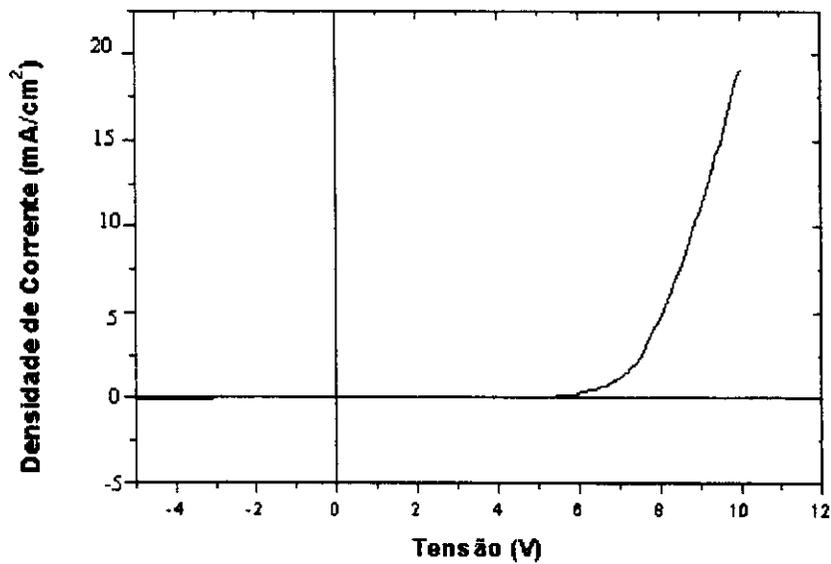


Figura 4.16 Curva I-V característica para o dispositivo ITO/MH-PPV/Al em função da temperatura.

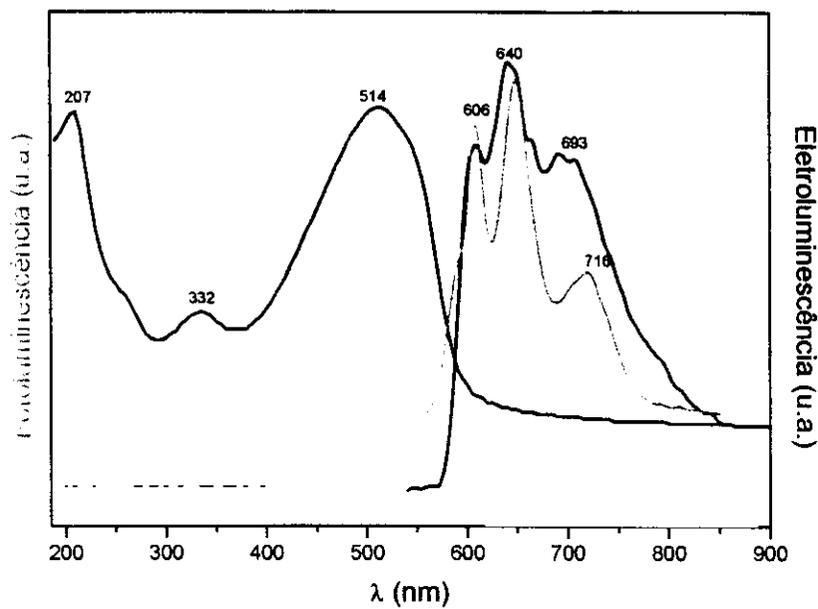


Figura 4.17 Curvas de fotoluminescência, eletroluminescência e absorção para o dispositivo ITO/MH-PPV/Al (— absorção, — eletroluminescência, — fotoluminescência).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5.1 CONCLUSÃO

Nesse trabalho fabricou-se alguns dispositivos eletrônicos à base de polímeros conjugados, como a polianilina (PANI), poli (o-metoxianilina) (POMA) e poli-(2-methoxi,5-hexiloxi-1-4fenilenovinileno) (MH-PPV). A estrutura de dispositivo estudada foi basicamente, a de diodos tipo Schottky e uma estrutura específica tipo pin tendo camadas p e n, silício amorfo e microcristalino, respectivamente. Além do levantamento das curvas características I-V foram estudados os efeitos fotovoltaicos observados nos dispositivos, no caso do MH-PPV, também, o efeito eletroluminescente. Em alguns dispositivos, caso da PANI, foi também verificado um efeito interessante: a fotocondução negativa.

As estruturas em que foram obtidos os melhores resultados de efeito fotovoltaico, ou seja, maiores correntes de curto-circuito e maior eficiência de conversão, foram do tipo diodo Schottky. Sendo que a melhor eficiência alcançada foi para o dispositivo PANI dopada com solução aquosa de HCl 0,5 M por 10 minutos tendo uma eficiência de conversão de 0,001%.

O MH-PPV, apesar de ser diodo tipo Schottky, apresenta o efeito fotovoltaico menor do que o da PANI, o que é de se esperar pois a geração da luminescência implica em recombinação de portadores inibindo, assim, o efeito fotovoltaico.

A estrutura do tipo junção pin apresentou uma corrente muito baixa. Muito provavelmente devido ao campo gerado pela junção pn no interior do filme polimérico ser muito pequeno.

Para todos os dispositivos foi observada a presença das resistências em série e em paralelo. A causa da resistência série, como citado no capítulo 2, é devido aos contatos nas interfaces e ao volume do material, a resistência em paralelo é devido às correntes de fuga do material e por imperfeições na superfície deste. A resistência série causa uma grande redução na corrente de curto-circuito e conseqüentemente no fator de preenchimento. A resistência paralelo afeta o potencial de circuito aberto. A união de ambas as resistências causa, enfim, a diminuição da eficiência de conversão das células.

Nos dispositivos PANI o comportamento varia de acordo com o grau de dopagem, o efeito fotovoltaico começa a ser observado a partir de filmes dopados com solução aquosa de HCl 0.2 M por 10 minutos. A partir da dopagem com solução aquosa de HCl 0.6 M por 6 minutos não é mais possível ver o efeito, figura 5.1, tendo, um visível comportamento de sistema ôhmico, sendo a amostra muito dopada para a ocorrência do efeito fotovoltaico. Observando, assim, que existe uma faixa de dopagem em que o dispositivo atua como fotovoltaico, não podendo ser pouco dopado (isolante) e nem muito dopado (condutor). As correntes que atravessam as amostras de PANI são da ordem de μA , pelas figuras do capítulo 2, item 4.2.2, observa-se que a corrente aumenta com o aumento do grau de dopagem dos filmes, tanto como a condutividade das amostras.

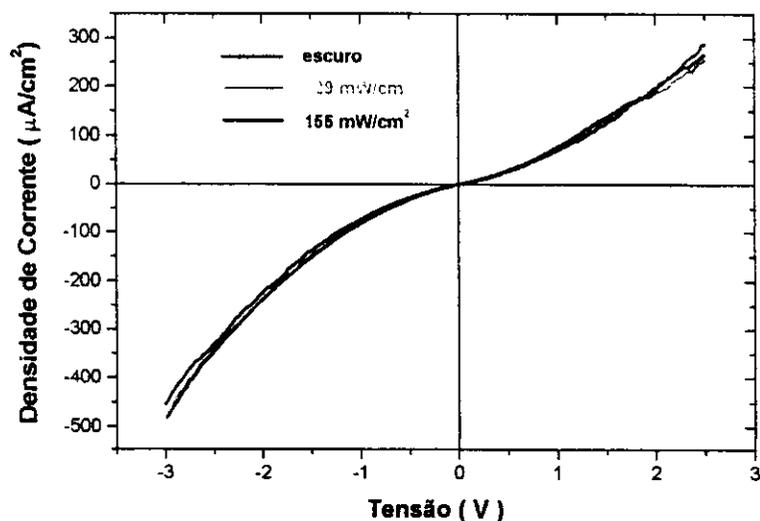


Figura 5.1 Curva I-V característica da estrutura ITO/PANI(dopada com HCl 0.6 M por 6 min.) para várias intensidade de luz.

Pela curva de eficiência quântica da PANI, dopada com 0.3 M por 10 minutos, se vê que o dispositivo tem seu maior desempenho, ou seja, mais fótons sendo absorvidos e transformados em corrente elétrica, à 400 nm e em torno de 550 nm.

Comparando a eficiência de uma célula fotovoltaica convencional, que está em torno de 20 a 30%, à de células fotovoltaicas confeccionadas neste trabalho é obviamente claro que o valor da eficiência de conversão destas é muito pequeno. As perdas na potência gerada pelas células fotovoltaicas de polímeros têm a mesma causa das células convencionais, porém neste caso as perdas são em maior escala do que no caso de células de silício convencionais. Um dos motivos para essa diferença tão grande nos valores de eficiência de conversão de ambas as células se dá pelo motivo de que a perda por resistência série e paralelo é muito alta.

Para o caso dos dispositivos PANI os contatos foram feitos sob pressão, aumentando provavelmente a resistência série das amostras. Para

minimizar a resistência paralelo, seria necessário diminuir as correntes de fuga, por exemplo com anéis de guarda.

Para se melhorar a eficiência das células, portanto, é preciso minimizar esses efeitos de resistências em série e em paralelo, aumentando a corrente de curto-circuito e o fator de preenchimento. Apesar das características das células fotovoltaicas serem ainda muito baixas este trabalho mostra a possibilidade de se fazer células fotovoltaicas de polímeros condutores tendo, a partir desses resultados, a necessidade de um estudo voltado a otimizar a confecção destas células tornando a sua eficiência competitiva com as células comerciais.

Outro efeito observado é o efeito de “fotocondução negativa”, nas figuras 4.1 e 4.2, tendo como elemento ativo a PANI dopada com solução aquosa de HCl 0.1 M por 5 minutos e 0.2 M por 6 minutos, respectivamente. Esse comportamento já foi observado anteriormente em amostras uniformemente protonadas.

È importante observar que as amostras que apresentaram o efeito de fotocondutividade negativa não apresentaram o efeito fotovoltaico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) EINSTEIN, A., Am.J. Phys., **33(5)**, 367, 1965.
- 2) PAIZ, W. “ Solar electricity na economic aproach to solar energy”, Paris, UNESCO, 1978, p. 191.
- 3) FONSECA, F.J., Dissertação de Mestrado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1985.
- 4) CHAPIN, D.M., FULLER, C.S., PEARSON, G.L., J. App. Phys., **25**, 676, 1954.
- 5) WOLF, M. “Historical development of solar cells”, 25th, Power Sources Symp., 1972.
- 6) PAIZ, W., (ref. [2]).
- 7) BELOTO, A.F., Dissertação de Mestrado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1983.
- 8) O'REAGAN, B. & GRATZEL, M. Nature, **353**, 737, 1991.
- 9) ANTONIADIS, H. *et al.*, Syntehtic Metals, **62**, 265, 1994.
- 10) HOROWITZ, G., Advanced Materials **2**, 287, 1990.

- 11) ANDRADE, A.M., *et al.*, Syntehtic Metals, **102**, 1004, 1999.
- 12) WOHRLE, D. & MEISSNER D., Advanced Materials, **3**, 129, 1991.
- 13) SHIRAKAWA, H., *et al.* A.G. Phys. Rev. Lett., v.39, p.1098, 1977
- 14) NIGREY, P.J.; MacDIARMID, A.G.; HEEGER, A.J., J.Chem. Soc.; Chem.; Chem. Commum., **594**, 1979.
- 15) HEEGER, A.J. *et al.*, Nature, **357**, 477, 1992.
- 16) LETHEBY, H., J. Am. Chem. Soc., **15**, 161, 1862.
- 17) MOHLINER, D.M.; ADAMS, R.N.; CIRGENSINGER, W.J.Jr., J.Am.Chem.Soc., **84**, 3618, 1962.
- 18) MATTOSO, L.H., Química Nova, **19**, 388, 1996.
- 19) MacDIARMID, A.G, *et al.* Mol.Cryst. Liq. Cryst., **160**, 151, 1988.
- 20) EPSTEIN, A.J. & MacDIARMID, A.G, *et al.* Mol.Cryst. Liq. Cryst., **160**, 165, 1988.
- 21) MacDIARMID, A.G, *et al.*, J. of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, **32**, 2174, 1994.

- 22) Heeger, A.J., Solid State Communication, **107**, 673, 1998.
- 23) PIERCE, J.F., “Dispositivos de junção semicondutores”, São Paulo, Editora da USP, 1972, cap. 1.
- 24) ASKELAND, D.R., “The science and engineering of materials”, 3th, Boston, PWS Publishing Company, 1994, cap.18, p. 612-620.
- 25) SHIVE, J.N., “A física da eletrônica do estado sólido, São Paulo, Editora Edgard Blucher, 1972.
- 26) PIERCE, J.F, (ref [23]).
- 27) CHOPRA, K.L. & DAS, S.R., “Thin film solar cells”, New York, Plenum Press, 1983, cap.3, p. 92 –94.
- 28) YEPIFANOV, G., “Physical principles of microelectronics”, Moscow, Mir Publishers, 1974, cap.7, p. 189.
- 29) RHODERICK, E.H., “Metal-Semiconductor contacts”, Oxford, Clarendon Press, 1978, cap.2.
- 30) SU, W.P; SCHRIEFFER, J.R.; HEEGER, A. J. Soliton excitations in polyacetylene, Phys. Rev., **22**, .2099, 1980.

- 31) LU, YU; Solitons & Polarons in Conducting Polymers, p. 10, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltda, 1988.
- 32) LONGUET-HIGGINS, H.C; SALEM L. Proc. R. Soc London Sr. A, **251**,172, 1959.
- 33) ZABUSKY, N.J.; KRUSKAL, M.D.; Phys. Rev. Lett..**15**, 240, 1965.
- 34) LONGUET-HIGGINS, H.C; SALEM L. Proc. R. Soc London Sr. A, **251**, 172, 1959.
- 35) HEEGER, A.J. *et al*, Solitons in conducting polymers, Reviews of Modern Physics, **60**, 800, 1988.
- 36) MERGULHÃO, S., *et al*, Chem. Phys. Lett., **269**, 489, 1997.
- 37) MacDIARNID, A.G., *et al*, Synth. Met., **29**, E433, 1989.
- 38) Epstein, A.J., Phys. Rew., **B39**, 10174, 1989.
- 39) VIJH, A.K., J.Appl.Phys., **49**, 3621, 1978.
- 40) AVANG, W.S. & MacDIARNID, A.G., Polymer, **34**, 1833, 1993.