UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

DANIEL ROGER BEZERRA AMORIM

**Análise teórico-experimental sobre mecanismos de transporte em células
solares orgânicas de P3HT e PCBM**

SÃO CARLOS
2018

DANIEL ROGER BEZERRA AMORIM

**Análise teórico-experimental sobre mecanismos de transporte em células
solares orgânicas de P3HT e PCBM**

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

Área de concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

Versão corrigida
(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

SÃO CARLOS
2018

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

Amorim, Daniel Roger Bezerra

Análise teórico-experimental sobre mecanismos de transporte em células solares orgânicas de P3HT e PCBM / Daniel Roger Bezerra Amorim; orientador Roberto Mendonça Faria - versão corrigida -- São Carlos, 2018.

125 p.

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

1. Células solares orgânicas. 2. Fotocorrente. 3. Recombinação bimolecular. I. Faria, Roberto Mendonça, orient. II. Título.

Dedico este trabalho à toda minha família por todo o apoio em todos os momentos. Em especial, dedico-o à minha mãe, ao meu pai e aos meus avós.

AGRADECIMENTOS

Ao Deus criador.

Ao professor Dr. Roberto Mendonça Faria pelo apoio ao trabalho, pelas discussões e também pelos ensinamentos profissional e pessoal.

Ao instituto de Física de São Carlos de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo (USP) pela oportunidade.

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

Aos professores Dr. Francisco Guimarães, Dr. José Abel Hoyos, Dr. Hellmut Eckerte e Dr. Marcelo Alves Barros com quem tive aulas.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos.

Aos funcionários da biblioteca e aos funcionários da pós-graduação do IFSC-USP.

Ao Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO).

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPQ).

A Universidade de Bangor-País de Gales, em especial ao Dr. Jeffrey Kettle.

A todas as pessoas do ambiente acadêmico ou não com quem tive discussões científicas.

A todos aqueles alunos e professores que me apoiam desde o início da graduação até agora.

*“Só com esforço prolongado e sinceridade,
disciplina e autocontrole, o sábio se torna
como uma ilha, que nenhuma enchente
consegue inundar.”*

(Siddhartha Gautama)

RESUMO

AMORIM, D. R. B. **Análise teórico-experimental sobre mecanismos de transporte em células solares orgânicas de P3HT e PCBM.** 2018. 125 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

As células solares orgânicas, também conhecidas como (OPVs), fazem parte da terceira geração dos dispositivos fotovoltaicos. Entre outras tecnologias emergentes, a dos OPVs tem a vantagem de ser de fácil processamento e de baixo custo. Ou seja, uma tecnologia comercialmente promissora na área de conversão de energia solar em energia elétrica. No entanto, grandes desafios precisam ser superados para colocar estas células no mercado dos fotovoltaicos. Dentre esses desafios, pode estar incluído, inevitavelmente, a compreensão dos processos físicos envolvidos na fotogeração em OPVs, dentre os quais pode-se destacar o da recombinação de cargas fotogeradas. A recombinação é o principal responsável pela perda de eficiência em OPVs, uma vez que ela elimina uma fração relativamente grande de portadores de carga, diminuindo consideravelmente a potência de saída da célula. Para estudar este efeito indesejado em células orgânicas, desenvolvemos um modelo analítico para fotocorrente em OPVs do tipo *bulk heterojunction* (BHJ), assumindo uma recombinação bimolecular de cinética de segunda ordem. O modelo é representado por uma expressão analítica obtida a partir das equações fundamentais da eletrodinâmica clássica, onde despreza-se a contribuição da corrente de difusão e as mobilidades dos elétrons e dos buracos são consideradas iguais. Essa expressão foi de grande valia na análise dos resultados experimentais, sobretudo os de corrente-tensão (J-V) sob iluminação, e além disso, ela permitiu extrair parâmetros intrínsecos do transporte de carga, como mobilidade e coeficiente de recombinação. Neste sentido, foram fabricados dispositivos cuja estrutura foi ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al, e com eles foram realizados inúmeros experimentos. As técnicas usadas na parte experimental foram: medidas J-V, no escuro e sob iluminação, medidas de transiente de fotovoltagem (TPV), de transiente de fotocorrente (TPC), e de Foto-CELIV (*Charge Extraction Linear Increasing Voltage*). Usamos como parâmetros experimentais a temperatura e intensidade de iluminação. Das medidas J-V sob iluminação, foram extraídos os parâmetros essenciais da célula: corrente de curto (J_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF) e a eficiência (PCE). A partir das abordagens experimental e teórica, exploramos a influência da recombinação bimolecular no comportamento fotovoltaico dos dispositivos. O desenvolvimento do modelo teve

contribuição de trabalhos que se basearam em modelagem numérica a partir de condições físicas semelhantes às usadas em nosso tratamento e que foram levadas em consideração no processo de análise dos resultados experimentais.

Palavras-chave: Células solares orgânicas. Fotocorrente. Recombinação bimolecular.

ABSTRACT

AMORIM, D. R. B. **Theoretical-experimental analysis on transport mechanisms in organic solar cells based on P3HT and PCBM**. 2018. 125 p. Thesis (Doctor in Sciences) - Institute of Physics of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2018.

Organic solar cells, also known as (OPVs), are part of the third generation of photovoltaic devices. Among other emerging technologies, OPVs have the advantage of being easy to process and exhibits low cost of production. That is, it is a promising commercial technology in the area of converting solar energy into electricity. However, major challenges need to be overcome to put these cells in the photovoltaic market. Among them, it can be included, inevitably, the comprehension of the physical processes involved in photogeneration in OPVs, of which, the recombination of photogenerated carriers is included. Recombination is primarily factor responsible for the loss of efficiency in OPVs, since recombination eliminates a large fraction of the carriers, considerably reducing the output power of the cell. To study this undesirable effect in organic cells, we developed an analytical model for the photocurrent in bulk heterojunction cells (BHJ), which assumes the bimolecular recombination of second order kinetics. The model is represented by an analytical expression obtained by the equations of the classical electrodynamics, where we neglected the contribution of the diffusion current and assumed that electrons and holes have equal mobilities. The expression was of great value for the analysis of the experimental results, especially the current-voltage (J-V) measurements under illumination, and it allowed to extract intrinsic parameters of charge transport effects, such as mobility and recombination coefficient. For this, it were fabricated devices whose structure was ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca-Al, and with them were performed numerous experiments. The techniques used in the experimental part were: J-V measurements, in the dark and under illumination, transient photovoltage (TPV), transient photocurrent (TPC), and of Charge Extraction Linear Increasing Voltage (Photo-CELIV). We used as experimental parameters the temperature and the intensity of. From J-V measurements under illumination we extracted the essential cell parameters: short current (J_{sc}), open circuit potential (V_{oc}), fill factor (FF) and efficiency (PCE). From the experimental and theoretical approaches, we explored the influence of bimolecular recombination on the photovoltaic behavior of the devices. The development of the model had contributions of works based on numerical modelings from

physical conditions similar to those used in our treatment and that were taken into account in the process of analysis of the experimental results.

Key words: Organic solar cells. Photocurrent. Bimolecular recombination

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	-	Eficiência registrada para diversos tipos de células fotovoltaicas.....	26
Figura 2.1	-	Espectro de radiação AM 1.5G, AM0 e de um corpo negro a 5800 K em função do comprimento de onda (a). Emissão solar útil (■), não absorvida (■) e parcela perdida da radiação (■) (b).....	31
Figura 2.2	-	Diagrama de bandas de energia que representa a geração ótica do par elétron-buraco em um semiconductor para o caso $h\nu > E_{gap}$	32
Figura 2.3	-	Curva característica de uma célula solar sobre iluminação (—). A área em laranja representa a potência máxima fornecida, P_{max}	33
Figura 2.4	-	Efeito da intensidade de iluminação sobre a curva característica. As curvas foram simuladas usando a Equação 1.....	34
Figura 2.5	-	Circuito equivalente de uma célula (a) e curva característica (b).....	35
Figura 2.6	-	Orbitais π e σ em uma molécula de etileno (a). Bandas π e π^* (b).....	36
Figura 2.7	-	Dissociação do éxciton e formação do CTs	37
Figura 2.8	-	Probabilidade de dissociação do CTs em função do campo elétrico externo simulada usando a Equação 6 para vários valores de a	39
Figura 2.9	-	Distribuição de sítios energéticos (—) em função do espaço. As cargas saltam entre os sítios distribuídos em energia e espaço.....	41
Figura 2.10	-	Dinâmica de cargas na interface doador-aceitador.....	43
Figura 2.11	-	Mecanismos de recombinação. Bimolecular (a) e monomolecular (b). Ilustração do que seria o mecanismo de recombinação na escala nanométrica (c).....	44
Figura 2.12	-	Estrutura de uma célula orgânica do tipo BHJ.....	46
Figura 2.13	-	Estrutura energética MIM para uma célula do tipo BHJ. Para $V_a > 0$, são definidos os níveis quase de Fermi para elétrons (●) e buracos (●), E_{Fn} (.....) e E_{Fp} (.....), respectivamente.....	46
Figura 2.14	-	Estrutura química de alguns materiais doadores (a) e de alguns aceptadores (b).....	47

Figura 3.1	-	Etapas de preparação do ITO. Materiais: ITO (■), Fotoresiste (■) e vidro (■).....	49
Figura 3.2	-	Sequência de deposição para preparação dos dispositivos (a). Arquitetura de um dispositivo com destaque para a região ativa (b) de área 4,5 mm ² (c).....	51
Figura 3.3	-	Perfil da curva de TPV(a) e de TPC(b). Aparato experimental das medidas de TPC e TPV (c). Nas medidas de TPC, um resistor de 50 Ω é conectado em paralelo com o osciloscópio.....	53
Figura 3.4	-	Rampas de tensão aplicadas (a) e sinal da corrente extraída (b). O arranjo experimental da medida de Foto-CELIV é mostrado (c). Um resistor de 50 Ω externo é conectado em paralelo com o osciloscópio.....	55
Figura 4.1	-	Processo de geração de corrente elétrica em termos de bandas de energia. No caso, há uma tensão aplicada, $V_a < V_{oc}$	59
Figura 4.2	-	Algoritmo de Gummel.....	61
Figura 4.3	-	Simulação de Koster, no escuro e sob iluminação (a). Nossa reprodução da curva sob iluminação (b).....	61
Figura 4.4	-	Efeito da diferença de mobilidades sobre o perfil das distribuições de cargas (a). Perfil da distribuição de n e p para diferentes potenciais aplicados (b). Perfil de potencial elétrico para o caso $\mu_n = \mu_p$ (c).....	62
Figura 4.5	-	Comparação das concentrações obtidas por simulação numérica e pelo modelo analítico para o caso $\mu_n = \mu_p$	67
Figura 4.6	-	Soma das concentrações (n e p) obtidos por simulação numérica para várias tensões V_a e $\mu_n = \mu_p$	67
Figura 5.1	-	Medidas J-V no escuro obtidas em diferentes temperaturas em escala monolog. No destaque são mostradas as curvas em escala linear.....	69
Figura 5.2	-	Densidade de corrente das medidas sob iluminação, J_L , para 1 sol em diferentes em escala monolog (a) e em escala linear (b).....	70
Figura 5.3	-	Parâmetros de caracterização da célula; J_{sc} (■), V_{oc} (■), FF (■) e PCE (■) em função da temperatura.....	71

Figura 5.4 - Resistência série em função da temperatura, no escuro (▼) e sob iluminação (▲).....	72
Figura 5.5 - Densidade de corrente, J_L , para diferentes intensidades em 300 K.....	73
Figura 5.6 - Parâmetros de caracterização em 300 K; J_{sc} (■), V_{oc} (■), FF (■) e PCE (■) em função da intensidade.....	73
Figura 5.7 - Fotocorrente em 1 sol para várias temperaturas (a). J_D , (■) J_L (●) e J_{ph} (◆) em 300 K (b).....	74
Figura 5.8 - Fotocorrente sob várias intensidades de iluminação em 300 K.....	75
Figura 5.9 - $J_{ph}(0)$ em função de T para 1 sol (■) (a) e de I_o para 300K (■) (b). V_o para 1 sol (■) em função de Temperatura (c).....	76
Figura 5.10 - Medidas de transiente de fotovoltagem de 0,1 sol a 1 sol em 300 K (a). ΔV_{in} (■) em função de I_o (b).....	77
Figura 5.11 - Curvas de TPV (■) para intensidade de 1 sol ajustadas (—) com Equação 17. O Tempo de vida, τ , em função da intensidade (b), onde τ é destacado em escala linear com a intensidade.....	77
Figura 6.1 - Curvas J_{ph} para várias temperaturas sob 1 sol ajustadas (—) com a Equação 32.....	79
Figura 6.2 - Probabilidade de dissociação (■) (a). Parâmetro μ^2/γ (■) (b). Ambos os parâmetros foram obtidos dos ajustes das curvas mostradas na Figura 6.1.....	80
Figura 6.3 - Parâmetro μ^2/γ em função do inverso de T (a) e do inverso de T^2 (b). As curvas foram ajustadas (—) com Equação 8 e 9, respectivamente.....	81
Figura 6.4 - Corrente de curto circuito em função da intensidade para várias temperaturas. O expoente α foi obtido por meio do ajuste (—) usando a relação $J_{sc} \propto I_o^\alpha$	83
Figura 6.5 - Curvas simuladas de J_{ph} em função da intensidade (até ≈ 3 sóis). A espessura usada e mobilidade são estudado 250 nm e $1,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Por comparação, também é mostrada a curva simulada de J_{sat} (—).....	84

Figura 6.6 -	Transiente de fotovoltagem (a). Transiente de fotocorrente (b). Estas medidas foram realizadas na faixa de intensidade de luz branca entre 0,1 sol e 1 sol.....	86
Figura 6.7 -	Tempo de vida dos portadores em função da intensidade. Foi feito um ajuste (—) considerando a relação $\tau \propto I_o^{-s}$	87
Figura 6.8 -	Dependência de τ (○), e n_{oc} (●) com V_{oc} em (a) e (b), respectivamente. Relação de τ com n_{oc} (○) (c). Os ajustes (—) foram feitos a partir de uma relação exponencial como explicitado em cada Figura.....	88
Figura 6.9 -	Concentração de portadores (Δ) (a) e coeficiente de recombinação (Δ) (b) em função de I_o na condição OC. Foram feitos ajustes (—) para verificar a relação de n_{oc} e γ com I_o	89
Figura 6.10 -	Medida CELIV (—) (a) e medidas foto-CELIV para τ_{delay} de 20 μs (—), 25 μs (—) e 57 μs (—) (b). A medida CELIV foi feita com V_{offset} de -0,6 V e Amplitude de 0,2 V.....	90
Figura 6.11 -	Comparação de J_{sc} (■) com $q\gamma n_{oc}^2 L$ (●) na condição de circuito aberto.....	92
Figura 6.12 -	Simulação de r para δ pequeno (a) e para um caso geral (b).....	94
Figura 6.13 -	δ versus T (■) (a). FF versus δ (■) (b) para várias temperaturas.....	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

OPV	Células solares orgânicas
BHJ	<i>Bulk heterojunction</i>
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
CTs	<i>Charge Transfer State</i>
TPV	Técnica de transiente de fotovoltagem
TPC	Técnica de transiente de fotocorrente
CELIV	<i>Charge extraction by linearly increasing voltage</i>
GDM	<i>Gaussian disorder model</i>
SC	Curto circuito
OC	Circuito aberto

LISTA DE SÍMBOLOS

E_{gap}	Energia do <i>gap</i>	(eV)
$h\nu$	Energia do fóton	(eV)
V_{bi}	Potencial interno	(V)
I_L	Fotocorrente	(A)
V_a	Potencial aplicado	(V)
I	Corrente total	(A)
I_d	Corrente de saturação no escuro	(A)
K_B	Constante de Boltzmann	(J / K)
T	Temperatura absoluta	(K)
q	carga elementar	(C)
P_{max}	Potência máxima	(mW)
P_{in}	Potência de entrada	(mW)
I_{sc}	Corrente de curto circuito	(A)
V_{oc}	Potencial de circuito aberto	(V)
FF	Fator de preenchimento	adimensional
PCE	Eficiência	(%)
n_{id}	Fator de idealidade	adimensional
R_s	Resistência série	($\Omega \text{ cm}^2$)
R_{sh}	Resistência paralelo	($\Omega \text{ cm}^2$)
J	Corrente (densidade de corrente)	(mA cm ⁻²)
I_{pD}	Potencial de ionização do doador	(eV)
χ_{EA}	Afinidade eletrônica do aceitador	(eV)
a	Distância do par elétron-buraco	(nm)
r_c	Raio de Onsager	(nm)
ϵ_o	Permissividade elétrica do espaço livre	(F cm ⁻¹)
ϵ_r	Constante dielétrica	adimensional
k_D	Taxa de dissociação <i>CTs</i>	(s ⁻¹)
k_f	Taxa de recombinação do <i>CTs</i>	(s ⁻¹)
F	Campo elétrico efetivo	(V cm ⁻¹)
P	Probabilidade de dissociação do <i>CTs</i>	adimensional
μ	Mobilidade	(cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)

μ_{∞}	Mobilidade quando T tende ao infinito	(cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
Δ	Energia de ativação	(eV)
σ	Parâmetro de desordem energética	(eV)
n	Concentração de elétrons	(cm ⁻³)
p	Concentração de buracos	(cm ⁻³)
R_n	Recombinação de elétrons	(cm ⁻³ s ⁻¹)
R_p	Recombinação de buracos	(cm ⁻³ s ⁻¹)
R	Recombinação bimolecular	(cm ⁻³ s ⁻¹)
τ_n	Tempo de vida de elétrons	(μs)
τ_p	Tempo de vida de buracos	(μs)
γ	Coefficiente de recombinação	(cm ³ s ⁻¹)
γ_L	Coefficiente de recombinação de Langevin	(cm ³ s ⁻¹)
n_{int}	Concentração intrínseca de portadores	(cm ⁻³)
μ_n	Mobilidade de elétrons	(cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
μ_p	Mobilidade de buracos	(cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
f	Fator de redução	adimensional
ψ	Potencial elétrico	(V)
x	Coordenada espacial	(nm)
G_n	Geração de elétrons	(cm ⁻³ s ⁻¹)
J_n	Densidade de corrente de elétrons	(mA cm ⁻²)
G_p	Densidade de corrente de elétrons	(cm ⁻³ s ⁻¹)
J_p	Densidade de corrente de buracos	(mA cm ⁻²)
E	Gradiente do potencial elétrico	(V cm ⁻¹)
D_n	Coefficiente de difusão de elétrons	(cm ² s ⁻¹)
D_p	Coefficiente de difusão de buracos	(cm ² s ⁻¹)
E_{Fn}	Nível quase de Fermi para elétrons	(eV)
E_{Fp}	Nível quase de Fermi para buracos	(eV)
E_{geff}	Energia do LUMO do aceitador menos a energia do HOMO do doador	(eV)
t	tempo	(μs)
ΔV	Transiente de fotovoltagem (curva de TPV)	(V)
ΔV_{in}	Transiente de fotovoltagem para t igual à 0	(V)
τ	Tempo de vida dos portadores de carga	(μs)

ΔJ	Transiente de fotocorrente (curva de TPC)	(mA cm ⁻²)
V_{offset}	Valor de tensão inicial na medida de Foto-CELIV	(V)
C_{oc}	Capacitância medida na condição de circuito aberto	(F cm ⁻²)
n_{oc}	Densidade de carga na condição de circuito aberto	(cm ⁻³)
τ_{rampa}	Duração da rampa de tensão na medida de Foto-CELIV	(μs)
τ_{delay}	Intervalo de tempo o pulso de laser e a aplicação da rampa na medida de Foto-CELIV	(μs)
U	Taxa de variação da rampa na medida de Foto-CELIV	(V s ⁻¹)
J_o	Corrente para t igual à 0 na medida de Foto-CELIV	(mA cm ⁻²)
ΔJ_{max}	Variação máxima de corrente na medida de Foto-CELIV durante a aplicação da rampa de tensão	(mA cm ⁻²)
t_{max}	Tempo onde a corrente é máxima na medida de Foto-CELIV	(μs)
L	Espessura do dispositivo	(nm)
J_{ph}	Fotocorrente (densidade de corrente)	(mA cm ⁻²)
V_o	Potencial que anula J_{ph}	(V)
J_L	Corrente sob iluminação	(mA cm ⁻²)
G	Taxa de geração de CTs	(cm ⁻³ s ⁻¹)
C	Soma das concentrações	(cm ⁻³)
J_{sat}	Corrente de saturação	(mA cm ⁻²)
J_D	Corrente no escuro	(mA cm ⁻²)
J_{sc}	Corrente de curto circuito	(mA cm ⁻²)
I_o	Intensidade de iluminação da luz branca	(mW cm ⁻²)
α	Parâmetro extraída da relação de $J_{sc} \propto I_o^\alpha$	adimensional
t_r	Tempo de trânsito	(μs)
ΔQ	Carga fotogerada na medida de TPC.	(C cm ⁻²)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	25
2	DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.....	31
2.1	Espectro Solar.....	31
2.2	Princípios básicos de funcionamento de dispositivos fotovoltaicos	32
2.3	Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos	35
2.3.1	Estrutura Eletrônica.....	36
2.3.2	Geração de Cargas.	37
2.3.3	Transporte eletrônico em dispositivos orgânicos.....	40
2.3.4	Recombinação.....	41
2.3.5	Equações básicas de transporte	45
2.3.6	Arquitetura BHJ	45
3	MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1	Fabricação dos dispositivos	49
3.1.1	Preparação do eletrodo transparente	49
3.1.2	Deposição dos filmes	50
3.1.3	Deposição do segundo eletrodo	51
3.1.4	Arquitetura dos dispositivos	51
3.2	Técnicas experimentais	52
3.2.1	Medidas de corrente por tensão	52
3.2.2	Medidas de transiente de fotovoltagem e de transiente de fotocorrente	52
3.2.3	Medidas CELIV	54
4	MODELO ANALÍTICO DE FOTOCORRENTE.....	57
4.1	Simulações numéricas.....	58
4.2	Tratamento de Koster e colaboradores.....	59

4.3	Aplicação do tratamento de Koster para mobilidades iguais	62
4.4	Desenvolvimento do modelo analítico	63
4.5	Comparação de resultados analíticos com numéricos	66
5	MEDIDAS EXPERIMENTAIS	69
5.1	Medidas de corrente por tensão (J-V)	69
5.1.1	Medidas no escuro a diferentes temperaturas.....	69
5.1.2	Medidas sob iluminação em diferentes temperaturas.....	70
5.1.3	Medidas em diferentes intensidades de iluminação	73
5.1.4	Curvas de fotocorrente	74
5.2	Medidas transientes realizadas em atmosfera de nitrogênio	76
5.3	Conclusão.....	78
6	APLICAÇÃO DO MODELO ANALÍTICO.....	79
6.1	Ajustes de curvas de fotocorrente.....	79
6.2	Estudo da dependência de J_{sc} com a intensidade.....	82
6.3	Estudo do coeficiente de recombinação em função da intensidade	86
6.4	Recombinação bimolecular e distribuição de densidade de portadores	91
6.4.1	Efeitos da distribuição de cargas sobre a recombinação	92
6.5	Conclusões.....	96
7	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	99
	REFERÊNCIAS.....	103
	APÊNDICE A – Taxa de dissociação do CTs	113
	APÊNDICE B – Determinação de γ a partir das medidas transientes	115
	APÊNDICE C – Equações úteis para a simulação numérica e reprodução dos resultados de Koster.	117
	APÊNDICE E – Corrente no ponto de máxima potência.....	123
	APÊNDICE F – Corrente <i>versus</i> intensidade na região do V_{oc} em 100 K.....	125

1 INTRODUÇÃO

O consumo de energia vem crescendo de forma cada vez mais acelerada nas últimas décadas devido à crescente demanda causada pelos crescimentos econômico e populacional.¹ As principais fontes primárias de energia são os combustíveis fósseis; petróleo, carvão mineral e gás natural. De acordo com a *International Energy Agency* (IEA), a utilização desses combustíveis tende a diminuir nas próximas décadas.¹ Um grande problema relacionado ao uso dessas fontes é que à medida são consumidas, elas despejam mais dióxido de carbono na atmosfera, gás esse que está no grupo dos gases responsáveis pelo aumento do efeito estufa. Esse inconveniente relacionado aos combustíveis fósseis tem levado ao desenvolvimento de energias provenientes de fontes renováveis, como alternativa para suprir a demanda e, ao mesmo tempo, causar mínimos danos ao meio ambiente.²⁻³ A produção de energia a partir destas fontes alternativas vem aumentando nos últimos anos a um custo cada vez menor.^{1,4} Atualmente, elas são responsáveis por cerca de 15% da energia mundial produzida^{1,4} e têm previsão de crescimento para 40 % em 2040.¹ Fontes renováveis podem ser obtidas naturalmente como por exemplo; pelo Sol, ventos e cursos de água com desníveis (usinas hidrelétricas), etc.^{1,2,3} Boa parte da energia produzida por fontes renováveis é destinada à produção de eletricidade. O Sol é, de fato, a fonte primária de outras formas de energia e deposita cerca de 170 petas Watts na parte superior da atmosfera terrestre, o que é, aproximadamente, cem milhões de vezes maior que o consumo mundial atual do planeta.^{2,5} Várias tecnologias vêm sendo desenvolvidas para aproveitar essa fonte extraordinária de energia. Dentre elas, destaca-se a dos dispositivos fotovoltaicos, nos quais a energia solar é convertida diretamente em energia elétrica.⁴⁻⁵ Para isso, são montados painéis solares, os quais são constituídos basicamente por um conjunto de células solares, cada uma com dimensão de poucos centímetros quadrados.⁶ A maioria destes equipamentos disponíveis no mercado pertencem às chamadas células solares de primeira e segunda geração.⁶ Os de primeira geração são constituídos de lâminas de silício, cristalino ou policristalino, e os de segunda a base de filmes finos de materiais amorfs, onde destacam-se o silício amorfo, telureto de cádmio, arseneto de gálio, entre outros.^{4,6} As melhores células disponíveis comercialmente estão alcançando eficiências entre 15 % a 20 %, e têm um tempo de vida útil de funcionamento de 25 anos, em média.^{4,6}

A tecnologia fotovoltaica para geração de energia está presente de forma considerável em vários países como Alemanha e China, e a tendência é que seu uso cresça e se espalhe por todos os países.^{1,7} O Brasil possui um grande potencial para o uso de energia solar⁸⁻⁹ devido à

alta insolação registrada em seu território, principalmente na região nordeste, onde, inclusive, foi inaugurada recentemente o maior parque solar da América Latina em operação.¹⁰ No entanto, a participação de energia fotovoltaica no sistema brasileiro ainda está incipiente, embora venha crescendo nos últimos anos.⁹

A terceira geração de dispositivos fotovoltaicos é formada por uma variedade de materiais fotoativos (materiais com as propriedades fotovoltaicas), resultando em vários tipos de células.⁵ Dentre elas, estão as compostas de materiais orgânicos, onde o material fotoativo é, em sua maioria, um polímero semicondutor. O interesse por este tipo de célula está na capacidade que elas têm em serem produzidas a baixo custo quando comparada às de silício.^{5,11} Além disso, elas são de fácil processabilidade, podem ser depositadas em substratos flexíveis e adaptadas às diversas arquiteturas.¹² Estas potencialidades das células orgânicas motivaram, nas últimas décadas, intensos estudos para torná-las viáveis comercialmente.^{5,12}

A Figura 1 mostra um gráfico onde se observa a evolução da eficiência alcançada para diversos tipos de células fotovoltaicas.

Figura 1 - Eficiência registrada para diversos tipos de células fotovoltaicas.

Fonte: Adaptada de GREEN.¹³

Os dispositivos orgânicos representados pelo termo OPV (*organic photovoltaics*), na Figura 1, já superaram a marca dos 11 % de eficiência, reforçando a ideia de comercialização das OPVs.^{11,13} Embora estes resultados tenham sido obtidos em escala de laboratório, o trabalho de pesquisa feito por diversos grupos de pesquisadores proporcionou um crescimento na

eficiência, mais que dobrando nos últimos 6 anos. Dentre as diversas arquiteturas proposta para células orgânicas, a que mais se destaca é heterojunção de volume ou *bulk heterojunction* (BHJ).¹⁴⁻¹⁵ Este arranjo resulta de uma mistura nanoestruturada de dois materiais com diferentes afinidades eletrônicas, com cada um transportando uma carga de sinal oposto à do outro. Foi com a heterojunção de volume, há pouco mais de 20 anos, que os fotovoltaicos orgânicos, definitivamente, despertaram interesse da comunidade científica.^{12,14}

Existem diversos desafios que as células orgânicas têm de superar para tornarem-se atrativas economicamente,^{5,12,16} dentre os quais pode-se destacar o desenvolvimento de materiais mais estáveis ambientalmente resistentes à degradação¹⁷ para prolongar o tempo de vida útil da célula,¹⁸ e, também materiais com capacidade de absorver grande quantidade do espectro solar.¹² Estas duas exigências bem como o avanço tecnológico de produção em larga escala são imprescindíveis para a comercialização de OPVs.¹² Além disso, a compreensão do fenômeno fotovoltaico para uma futura inserção de OPVs no mercado é, em última análise, tão importante quanto o desenvolvimento de novos materiais. Esse fenômeno, envolve processos físicos e químicos que vão desde a absorção da luz solar até a geração de corrente elétrica, os quais são fundamentais à conversão de energia no interior do dispositivo.¹⁴⁻¹⁵ Assim, o estudo desses processos é crucial, não apenas para análise do desempenho dos dispositivos, mas também para uma compreensão dos mecanismos envolvidos na fotogeração, que devido à natureza molecular dos orgânicos, são bastante complexos.¹⁵

Um fenômeno indesejável, principalmente em células orgânicas do tipo heterojunção, é o da recombinação de portadores de carga.¹⁹⁻²⁰ Ele diminui a fotocorrente (a corrente elétrica oriunda do efeito fotovoltaico), e, com isso, torna-se o fator mais responsável pela perda de eficiência das células.¹⁹ A redução da fotocorrente acontece, pois os portadores de cargas fotogerados recombina-se, deixando de existir. Este efeito ocorre, principalmente nas heterojunções do material ativo em OPVs. Muito se tem avançado, principalmente no campo acadêmico, para se reduzir os efeitos da recombinação, como, por exemplo, na otimização da morfologia dos constituintes das células, em especial, da mistura bifásica das heterojunções.^{12,19} O fato é que mesmo com a perspectiva de comercialização, estes problemas relacionados à recombinação persistem em células orgânicas e ainda não podem ser ignorados.²¹⁻²²

O tema recombinação está em debate na literatura, uma vez que ele não é bem esclarecido. Para avançar nessa discussão, deve-se, sem dúvida, compreender o transporte de portadores de carga nestes sistemas complexos como é o das células orgânicas. Uma ferramenta bastante útil e conveniente para o estudo do transporte eletrônico e que vem obtendo êxito em fazê-lo,²³⁻²⁵ é a análise da resposta de um dispositivo fotovoltaico submetido à luz e tensão

externa aplica a partir das equações básicas de transporte descritas pelo eletromagnetismo clássico.^{5,26} Esta abordagem teórica possibilita acessar parâmetros intrinsecamente conectados à natureza peculiar do transporte eletrônico em sistemas orgânicos como: mobilidade e tempo de vida dos portadores fotogerados, os quais estão diretamente relacionados com o desempenho de dispositivos fotovoltaicos.²⁵

Baseando-se na possibilidade de estudar a performance dos dispositivos fotovoltaicos por meio de expressões analíticas, esta tese se propõe desenvolver um modelo analítico e aplicá-lo ao estudo da fotocorrente, com ênfase nos mecanismos de recombinação com cinética de segunda ordem que são os mais aceitos para descrever o processo de recombinação em OPVs.²² O resultado desse trabalho teórico será confrontado com resultados experimentais obtidos por várias técnicas, sobretudo a de corrente-tensão (medidas J-V) no escuro e sob iluminação realizados em diferentes temperaturas e intensidades de iluminação. Esse trabalho proporciona uma análise mais detalhada dos processos de transporte elétrico na camada ativa do dispositivo, incluindo os mecanismos de recombinação, e a partir disto, inferir possíveis correlações entre as grandezas intrínsecas da camada ativa (mobilidade de portadores, tempo de vida, coeficiente de recombinação, etc) com os parâmetros fundamentais do dispositivo fotovoltaico (corrente de curto-circuito, tensão de circuito aberto, fator de preenchimento, e eficiência).^{24,25} Finalmente, esta tese pretende dar uma contribuição para temas relevantes que são discutidos na literatura, particularmente, aqueles que envolvem a compreensão dos mecanismos de transporte e a eliminação dos portadores fotogerados por recombinação.

A estrutura da tese é dada como segue: no capítulo 2 são descritos os princípios básicos de funcionamento e a caracterização elétrica de um dispositivo fotovoltaico, com ênfase nos dispositivos orgânicos. São mostradas as características mais importantes da estrutura molecular dos materiais orgânicos que influenciam o comportamento das OPVs; de dissociação, transporte de cargas e eventos de recombinação que ocorrem nas interfaces das heterojunções. No capítulo 3 são apresentados os métodos de preparação dos dispositivos estudados, bem como os detalhes das técnicas experimentais úteis para o estudo proposto. No capítulo 4 é apresentada uma das partes mais importantes do trabalho, que é o desenvolvimento de um modelo analítico de fotocorrente, considerando-se cinética de segunda ordem para a recombinação e igualdade da mobilidade dos portadores de carga. Para desenvolvê-lo, foram feitas, primeiramente, simulações numéricas seguindo procedimentos já publicados na literatura²³ e em seguida, informações retiradas dessas simulações foram inseridas nas equações de continuidade para obtenção de uma equação que descreve a fotocorrente. No capítulo 5 é apresentada a caracterização elétrica dos dispositivos submetidos à várias intensidades de

iluminação e à várias temperaturas. No capítulo 6, o modelo analítico desenvolvido no capítulo 4 é aplicado por meio de ajustes de dados experimentais de fotocorrente. A partir destes ajustes, é feito um estudo sobre a recombinação bimolecular e seus efeitos sobre a fotocorrente, com ênfase nas discussões sobre cinética de recombinação. Além disso, são feitas considerações relacionadas à influência das distribuições de carga sobre a recombinação. No capítulo 7 são apresentadas as conclusões do trabalho e possíveis trabalhos futuros.

2 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Este capítulo apresenta os princípios básicos que envolvem o funcionamento e caracterização dos dispositivos fotovoltaicos. Um enfoque é dado às células fotovoltaicas orgânicas do tipo BHJ. São apresentadas as propriedades mais importantes das etapas do processo fotovoltaico em OPVs.

2.1 Espectro Solar

O espectro da energia emitida pelo sol antes de penetrar na atmosfera terrestre é similar ao espectro da radiação de um corpo negro a uma temperatura de 5800 K, o qual é aproximadamente a temperatura da superfície do sol.^{5,27} Esta radiação proveniente do sol é parcialmente absorvida ao atravessar a atmosfera, devido, principalmente, à presença de CO₂, H₂O e outros componentes de baixa concentração que absorvem no infravermelho, bem como à de ozônio e O₂ que absorvem na região do ultravioleta.⁵ Assim, a parcela de radiação que atinge a superfície da terra depende da espessura da camada de ar por ela atravessada durante seu trajeto em direção à superfície terrestre. Para a caracterização de dispositivos fotovoltaicos é usado o espectro de radiação tal que a radiação solar faz um ângulo Θ de 48,2° com a normal local (ângulo de Zênite).²⁷ Esta condição é denominada de *air mass 1.5 global*, a qual é simbolizada por AM 1.5G, ou abreviadamente AM 1.5. O coeficiente (1.5) é dado pela secante do ângulo Θ , para $\Theta > 0$. O espectro exterior à atmosfera é chamado de AM0. A Figura 2.1(a) apresenta os espectros AM1.5 G, AM0 bem como os espectros normalizados de um corpo negro a 5800 K. Na Figura 2.1(b) são mostrados os possíveis resultados da absorção do ponto de vista do material absorvedor sujeito à radiação.

Figura 2.1 – Espectro de radiação AM 1.5G, AM0 e de um corpo negro a 5800 K em função do comprimento de onda (a). Emissão solar útil (■), não absorvida (■) e parcela perdida da radiação (■) (b).

Fonte: Adaptada de NAYAK.²⁸

A intensidade na superfície terrestre dada pelo espectro AM 1.5G é determinada pela integral do correspondente espectro da Figura 2.1(a) e vale aproximadamente 100 mW cm^{-2} . Esta é considerada a intensidade padrão para caracterização de dispositivos fotovoltaicos.²⁷⁻²⁸

O material ativo da célula deve absorver fótons de modo a aproveitar o máximo possível da curva do espectro. Portanto, o E_{gap} , definido pela diferença de energia entre a banda de valência (BV) e banda de condução (BC) do material absorvedor é um importante parâmetro na escolha do material ativo de uma célula. Apenas a energia incidente maior ou igual que E_{gap} será absorvida. Parte da energia absorvida maior que E_{gap} é perdida pela termalização dos elétrons gerados a partir dela.²⁸⁻²⁹ A Figura 2.1(b) ilustra os resultados destes processos de absorção para um material com E_{gap} de 1,0 eV sob radiação AM 1.5G cujo espectro foi obtido de *SMARTS version 2.9.2*.³⁰ Para o silício, o qual tem um E_{gap} de 1,1 eV, a energia absorvida do espectro solar corresponde a cerca de 77 % do total. Obviamente, quanto maior o E_{gap} , menos energia do espectro solar será absorvida.²⁸⁻²⁹

O limite de eficiência alcançada é dado pela teoria de Shockley e Quiesser (SQ) que propuseram um modelo baseado em uma célula solar a base de junção *pn*, no qual o único processo de perda é o de recombinação radioativa.³¹ Em tal modelo, um material com E_{gap} de 1,1 eV, como o silício, pode alcançar uma eficiência máxima de 30 %. Em OPVs do tipo BHJ, como veremos adiante, há outros mecanismos de perda que impossibilitam a alcance do limite SQ,²⁹ sendo o principal deles, a recombinação bimolecular.

2.2 Princípios básicos de funcionamento de dispositivos fotovoltaicos

A Figura 2.2 mostra o diagrama de bandas de um dispositivo fotovoltaico formado por um material semiconductor onde são incididos fótons de energia $h\nu$.

Figura 2.2 - Diagrama de bandas de energia que representa a geração ótica do par elétron-buraco em um semiconductor para o caso $h\nu > E_{gap}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Conforme a seção anterior, se a energia de um fóton incidente for menor que E_{gap} , o fóton não será absorvido e o material é dito ser transparente àquela energia. Para $h\nu$ maior ou igual a E_{gap} , diz que o material é ativo para a energia incidente e o fóton será absorvido, produzindo a promoção de um elétron para a banda de condução deixando um buraco na banda de valência.²⁶ Em havendo num dispositivo fotovoltaico uma junção elétrica, esta pode gerar um campo elétrico em seu interior, oriundo de uma diferença de potencial V_{bi} (*built-in voltage*), que surge devido à separação de cargas na junção. Este processo ocorre em um diodo do tipo homojunção, presente na maioria das células comerciais.²⁷ O componente deste diodo é basicamente uma junção pn onde gera-se espontaneamente uma voltagem V_{bi} no seu interior. Como veremos mais adiante, a voltagem V_{bi} também ocorre nas heterojunções.

Um campo elétrico interno na camada semicondutora agindo sobre os portadores fotogerados produz uma corrente elétrica no dispositivo a qual é denominada de fotocorrente I_L . Quando exposto à iluminação e tensão externa aplicada, V_a , a corrente total deste diodo, I , será dada pela equação de Shockley.²⁷

$$I = I_d (e^{\frac{qV_a}{k_B T}} - 1) - I_L. \quad (1)$$

O primeiro termo do lado direito da igualdade na Equação 1 é a corrente de diodo no escuro, com I_d sendo a corrente de saturação no escuro, atribuída à difusão.²⁷ Os termos k_B , T e q são a constante de Boltzmann, a temperatura absoluta e carga elétrica elementar, respectivamente. A curva característica de uma célula sobre iluminação está na região do quarto quadrante do plano (I, V_a) mostrado na Figura 2.3.

Figura 2.3 - Curva característica de uma célula solar sobre iluminação (—). A área em laranja representa a potência máxima fornecida, P_{max} .

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da curva de caracterização, são extraídos os parâmetros necessários ao cálculo da eficiência da célula, a qual é definida pela potência máxima (P_{max}) dividida pela potência de

entrada devida à radiação incidente (P_{int}). O termo P_{max} é dado pelo maior valor do produto da corrente medida pela tensão aplicada, o que ocorre num ponto determinado da curva I versus V_a (ver Figura 2.3). A corrente I_{sc} é a corrente de curto circuito, ou seja, quando a tensão V_a é nula. V_{oc} é chamado de potencial de circuito aberto e é igual à tensão fornecida pela célula quando a corrente I do circuito é nula. Um parâmetro importante na caracterização de uma célula solar é o fator de preenchimento (FF) definido pela razão entre P_{max} e o produto $I_{sc}V_{oc}$. Assim, a eficiência (PCE) pode ser dada por:

$$PCE = \frac{FF I_{sc} V_{oc}}{P_{int}} \times 100\% . \quad (2)$$

Neste modelo simples, $I_{sc} = I_L$ e, com isso, o potencial de circuito aberto é obtido a partir da Equação 1, sendo dado por:

$$V_{oc} = \frac{K_B T}{q} \ln\left(1 + \frac{I_L}{I_d}\right) . \quad (3)$$

A fotocorrente depende diretamente da quantidade de fótons incidentes sobre o dispositivo, ou em outras palavras, da intensidade da luz incidente. Esta dependência é de tal modo, que a fotocorrente aumenta com a intensidade da radiação incidente e, com isso, V_{oc} também aumenta tal como é ilustrado na Figura 2.4.

Figura 2.4 - Efeito da intensidade de iluminação sobre a curva característica. As curvas foram simuladas usando a Equação 1.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A corrente I_d é geralmente muito menor que I_{sc} , de modo que a fotocorrente domina o comportamento da curva nos terceiro e quarto quadrantes. Em células reais, o mais correto é levar em conta a resistência elétrica do dispositivo como um todo; tanto da camada ativa (material fotoativo) quanto dos contatos elétricos. Além disso, também deve-se incluir efeitos

de corrente de fuga, que em OPVs, são frequentemente associados à recombinação de portadores de carga.³² Num circuito equivalente de uma célula solar, a resistência da camada ativa e dos contatos são representadas por uma resistência em série, R_s , e a corrente de fuga é representada por uma resistência em paralelo, R_{sh} . A Figura 2.5 mostra o circuito equivalente de uma célula solar bem como um método de obtenção de R_s e R_{sh} a partir da curva sob iluminação.^{15,32}

Figura 2.5 - Circuito equivalente de uma célula (a) e a curva característica (b).
Fonte: Elaborada pelo autor.

A equação de Shockley para este circuito da Figura 2.5(a) é dada como segue.

$$I = I_d \left(e^{\frac{V_a - IR_s}{n_{id} V_t}} - 1 \right) + \frac{V_a - IR_s}{R_{sh}} - I_L, \quad (4)$$

onde $V_t = K_B T / q$.

O circuito mostrado na Figura 2.5(a) é formado por um diodo, uma fonte geradora de corrente, e as resistências série e paralela do dispositivo. Na Equação 4, n_{id} representa o fator de idealidade do diodo. As resistências R_s e R_{sh} podem ser obtidas pelas derivadas da Equação 4 com relação a V_a , na condição de circuito aberto e na condição de curto circuito, respectivamente (Figura 2.5(b)). É importante mencionar que a curva característica é comumente mostrada em termos de J (densidade de corrente) ao invés de I .

2.3 Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

Esse tópico descreve propriedades estruturais e eletrônicas dos polímeros conjugados que apresentam características semicondutoras e têm sido usados em dispositivos optoeletrônicos orgânicos, em geral.

2.3.1 Estrutura Eletrônica

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos pertencem à classe de células constituídas principalmente de polímeros condutores. Esses materiais possuem uma estrutura eletrônica conjugada nas quais as ligações químicas entre átomos de carbono da cadeia apresentam uma sequência de ligações duplas e simples onde os elétrons estão distribuídos em orbitais sp^2p_z . A interação entre as funções de onda associadas aos orbitais sp^2 formam ligações σ e as interações entre aquelas associadas aos orbitais p_z formam ligações π . A propriedade semicondutora dos polímeros orgânicos surge pela interação dos orbitais p_z que deixa os elétrons destes orbitais menos localizados, ou seja, mais fracamente ligados ao núcleo e isto os tornam mais móveis do que os elétrons dos orbitais σ . Estes últimos são responsáveis por manter as propriedades "mecânicas" da cadeia polimérica. A interação entre os orbitais p_z numa cadeia polimérica infinita gera duas bandas de energia, π e π^* , chamados de orbitais ligantes e antiligantes, respectivamente. Os elétrons presentes nas ligações π conferem propriedades semelhantes aos das bandas de condução e de valência.¹⁵ As ligações π permitem ao polímero conjugado ter condutividade elétrica comparáveis a dos semicondutores inorgânicos ou até mesmo de metais.¹⁵ O esquema dos orbitais sp^2 e p_z em uma molécula de etileno é representado pela Figura 2.6(a). Na Figura 2.6(b) são ilustrados os orbitais π (ocupado) e π^* (desocupado) espaçados energeticamente gerados pelas interações dos elétrons p_z .

Figura 2.6 - Orbitais π e σ em uma molécula de etileno (a). Bandas π e π^* (b).
Fonte: Elaborada pelo autor.

Para representar as transições entre os níveis energéticos formados pelos orbitais π e π^* , são geralmente usadas as definições de HOMO (*highest occupied molecular orbital*) como o nível energético mais alto ocupado e de LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) como o nível energético mais baixo desocupado. De um modo mais geral, as desordens energética e

espacial das estruturas moleculares, característica comum destes materiais orgânicos, fazem com que a distribuição dos estados de energia seja mais corretamente descrita por um perfil Gaussiano e, desta forma, o conceito de HOMO e LUMO deve ser atribuído aos níveis de transporte de portadores.^{24,33-34}

2.3.2 Geração de Cargas.

Em um material orgânico, a fotoexcitação leva à formação de um estado eletronicamente denominado de éxciton. Esse estado é formado por um par elétron-buraco geralmente confinado em moléculas individuais. Os éxcitons podem ser definidos como quase-partículas, que nesse caso são geradas pela absorção de fótons. Devido aos éxcitons serem eletronicamente neutros, eles não experimentam nenhuma ação de campos elétricos, mas podem difundir-se pelo interior do material absorvedor com um comprimento de difusão da ordem de 10 nm a 20 nm em filmes orgânicos.³⁴⁻³⁵ Ao contrário do silício, onde a constante dielétrica é de aproximadamente 11, nos materiais orgânicos, ela está entre 3 e 4, o que impede a dissociação direta de éxcitons em cargas livres.^{15,34} Em células orgânicas, a dissociação do éxciton é favorecida com a presença de dois materiais na camada ativa com diferentes afinidades eletrônicas, de modo que um deles é o material fotoativo, onde o éxciton é formado (geralmente um polímero) e o outro com maior afinidade eletrônica (geralmente um derivado de fulereno) tem a função de capturar o elétron, dissociando o éxciton. Esses dois materiais são denominados de doador e aceitador e são misturados de forma a permitir que o éxciton tenha um comprimento de difusão suficiente para alcançar a interface entre eles, e então seja dissociado. A dissociação de éxciton leva, geralmente, à formação de um estado denominado de *CTs* (*Charge transfer state*) como descrito na Figura 2.7.

Figura 2.7 - Dissociação do éxciton e formação do *CTs*.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O éxciton tem energia E_{ex} , que é menor do que o E_{gap} do material doador, de tal modo que a energia de ligação entre o par elétron-buraco seja dada por $E_{ex} - E_{gap}$. Para a dissociação do éxciton ocorrer, é necessário que a diferença entre o potencial de ionização do doador e a afinidade eletrônica do aceitador ($IpD - \chi_{EA}$) seja menor que a energia do éxciton. A eficiência de dissociação do éxciton é definida como eficiência quântica interna e é geralmente da ordem de 100% em células orgânicas do tipo BHJ.¹⁴ Para que a transferência de um elétron na interface formada pelos materiais doador e aceitador ocorra, é necessário que a energia do LUMO do doador ($LUMO_{doador}$) seja maior que a energia do LUMO do aceitador ($LUMO_{aceitador}$). Isso se consegue com a alta afinidade eletrônica do material aceitador.¹⁵ Embora esta propriedade seja necessária à dissociação do éxciton, ela representa um fator limitante para o potencial de circuito aberto, e conseqüentemente, para a eficiência.^{16,36}

O estado intermediário, CTs , é formado pelo par elétron-buraco separados por uma distância a , chamada de distância de termalização. Este estado pode deixar de existir gerando cargas livres, ou ele pode decair para o estado fundamental devido à recombinação do elétron com o buraco. A recombinação do CTs é negativa para o funcionamento da célula, pois impossibilita a geração de corrente. Os mecanismos de transporte de carga na interface doador-aceitador são frequentemente abordados pelo modelo derivado por Onsager,³⁷ o qual serviu como base para estudar a dissociação do CTs em células orgânicas. Onsager estudou a dissociação de um par de íons com cargas opostas em eletrólitos e propôs a definição de raio de captura, r_c , no qual a energia térmica, $K_B T$, se equipara a interação eletrostática entre elétron e buraco.

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_o\epsilon_r K_B T}, \quad (5)$$

onde ϵ_o e ϵ_r são a permissividade elétrica do vácuo e a constante dielétrica, respectivamente. Se a uma dada temperatura T , a distância a de interação entre o par de cargas do CTs for maior que r_c , as cargas são consideradas livres. Caso contrário, ou seja, $a < r_c$, poderá ocorrer a dissociação do CTs ou ainda a recombinação do mesmo quando a tende a zero.

No modelo de Onsager, o par de carga pode se dissociar com uma taxa k_D que é dependente do campo elétrico. O trabalho de Onsager foi adaptado por Braun que introduziu um tempo de vida finito para o CTs .³⁸ Braun aplicou-o no estudo de mecanismo de produção de fotocorrente em sólidos. Na análise de Braun, os CTs formados na interface doador-aceitador podem dissociar-se em cargas livres com uma taxa k_D ou podem decair para o estado fundamental com uma taxa constante, k_f , em uma dada temperatura T . Este decaimento é na

verdade a recombinação do *CTs* no modelo de Onsager e depende também do campo elétrico externo. Além disso, após a dissociação, as cargas podem ainda formar novos *CTs* podendo esses sofrer nova dissociação. A probabilidade P de dissociação do *CTs*, agora modelo de Onsager-Braun, é matematicamente dada por:

$$P(y,F,T) = \frac{k_D}{k_D + k_f}. \quad (6)$$

A taxa k_D depende do campo elétrico, da temperatura e da energia de interação entre o elétron e o buraco. No apêndice A é mostrada a equação que determina k_D .

A Figura 2.8 apresenta o aspecto da probabilidade em função do campo elétrico, F , para diferentes distâncias de separação.

Figura 2.8 - Probabilidade de dissociação do *CTs* em função do campo elétrico externo simulada usando a Equação 6 para vários valores de a .

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 2.8 apresenta curvas simuladas usando a Equação 6 para diferentes valores de a (entre 1,0 nm e 10,0 nm). Os demais parâmetros são dados no apêndice A. Observa-se que a probabilidade cresce com o aumento do campo elétrico e também com o aumento da distância do par elétron-buraco no *CTs*. Em termos de energia de interação, o aumento da energia atrativa entre as cargas reduz a probabilidade de dissociação. No entanto, em um meio mais realístico, espera-se que a desordem estrutural das fases doadora e aceitadora resulte em uma distribuição da energia de interação par elétron-buraco. Consequentemente, o modelo deve levar em conta uma distribuição nos valores de a .³⁸ Nesse, caso a probabilidade deve ser obtida pela integração de $P(y,F,T)$ sobre todos as distancias possíveis de separação de acordo com a seguinte expressão:

$$\int_0^\infty P(y,F,T)f(y)dy. \quad (7)$$

A função $f(y)$ é uma função de distribuição normalizada³⁸ dada por $4\pi^{(-0.5)}a^{(-3)}y^2e^{-y^2/a^2}$.

Os efeitos da probabilidade descrita pelo modelo de Onsager-Braun (OB) podem ser relacionados com os efeitos da taxa de decaimento, k_f , do CTs.^{23,24,39} Em alguns casos, descritos na literatura, esses efeitos são pouco relevantes para a dissociação, principalmente com morfologias otimizadas de células do tipo BHJ.³⁵ Além disso, diversos efeitos como, dipolo na interface doador-aceitador e outros mecanismos associação à morfologia e à desordem estrutural, podem limitar a aplicação do modelo OB.²⁴

2.3.3 Transporte eletrônico em dispositivos orgânicos

Após a dissociação do CTs, as cargas podem ser transportadas pela ação de um campo elétrico, cada uma em seu meio: buraco no meio doador e elétron no aceitador. Em sistemas não cristalinos, como tipicamente é o das estruturas em células orgânicas, o transporte não ocorre em níveis definidos ou bandas de energia, mas sim pelo mecanismo de *hopping*.³³ Segundo este mecanismo, os portadores movem-se de uma região para outra "saltando" entre níveis energéticos, movendo-se sob efeitos de tunelamento e/ou de ativação térmica.^{24,33-34,39}

A natureza molecular e morfológica dos filmes poliméricos orgânicos é de tal modo que o processo *hopping* ao longo das moléculas é mais eficiente do que os intramoleculares, fazendo com que a mobilidade eletrônica seja diminuída por processos de transporte entre as moléculas. O movimento de cargas em sistemas sólidos é, em geral, quantificado pela mobilidade dos portadores, a qual é definida pela razão entre velocidade do portador e o campo elétrico a que ele está sujeito. A mobilidade (μ) tem influência da temperatura, do campo elétrico, da concentração de cargas, e sobretudo de defeitos estruturais (armadilhas), etc. É muito comum, μ apresentar o comportamento de Arrhenius, dado pela Equação 8.⁴⁰

$$\mu = \mu_{\infty} e^{\frac{-\Delta}{k_B T}}, \quad (8)$$

onde μ_{∞} é o valor da mobilidade para T tendendo ao infinito, e Δ é energia de ativação necessária para superar as barreiras de potencial. Esta energia pode também ser interpretada como a energia necessária para o portador atingir o nível energético de transporte a uma temperatura T. A descrição da mobilidade teve uma importante contribuição dada por H. Bässler, que considerou haver uma distribuição Gaussiana da densidade de estados.³³ No modelo de Bässler, ou modelo GDM (*Gaussian distribution model*), μ segue a Equação 9.

$$\mu = \mu_{\infty} e^{-\frac{T_0^2}{T^2}}. \quad (9)$$

A Equação 9 é o caso limite do modelo GDM, onde a mobilidade pode ser considerada como independente do campo elétrico. A temperatura T_0 é proporcional desordem energética, σ .^{24,33} A Figura 2.9 mostra a distribuição de estados energéticos ao longo do espaço.

Figura 2.9 – Distribuição de sítios energéticos (—) em função do espaço. As cargas saltam entre os sítios distribuídos em energia e espaço.

Fonte: Fonte: Elaborada pelo autor.

Na presença de um campo elétrico, os portadores se movem por meio de saltos entre os sítios energéticos. A energia de cada sítio corresponde a um nível de transporte definido para uma determinada temperatura T e onde a probabilidade de saltos é maior. Os portadores com energia menor do que a do nível de transporte pouco contribuem para o transporte.^{24,27} Geralmente, tanto a equação 8 quanto a 9 produzem bons ajustes de curvas experimentais de $\ln(\mu)$ versus T^{-1} e T^{-2} , respectivamente.^{25,41} A mobilidade disponível para verificar estes comportamentos representa uma mobilidade efetiva (macroscópica) do meio, já que não é possível uma medição local da velocidade. Em OPVs, a mobilidade é geralmente menor que em semicondutores inorgânicos, implicando negativamente para o desempenho dos dispositivos orgânicos.

2.3.4 Recombinação

A recombinação é um processo que ocorre durante o transporte de cargas. Este processo, frequentemente, acontece na interface doador-aceitador, onde existe a maior proximidade entre os portadores de cargas opostas. Dá-se o nome de recombinação geminada (*geminate recombination*) àquela na qual os portadores são oriundos dum mesmo estado CTs. Em contraposição, quando a recombinação se dá por elétrons e buracos não pertencentes ao mesmo CTs, o nome mais comum ao processo é o de recombinação não geminada (*nongeminate recombination*), que com frequência, é denominado de recombinação bimolecular. Este tipo de recombinação é uma das principais causas de perda de eficiência em células orgânicas, uma vez

que, as cargas são “aniquiladas” pela recombinação e, portanto, não contribuem para a fotocorrente. Os mecanismos que governam o fenômeno da recombinação são bastante complexos e têm sido tema controverso na literatura, como pode ser visto em recentes trabalhos científicos.^{20,24}

São vários os mecanismos descritos para a recombinação não geminada, os quais, são matematicamente descritos por cinéticas de primeira ordem, de segunda ordem, e até mesmo de ordem mais alta.⁴² As equações para estes tipos de recombinação podem ser dadas por:

$$R_n = \frac{n}{\tau_n}. \quad (10)$$

$$R_p = \frac{p}{\tau_p}. \quad (11)$$

$$R = \gamma(np - n_{int}^2). \quad (12)$$

Os termos n (p) e τ_n (τ_p) representam a concentração e tempo de vida de elétrons (buracos), respectivamente. O termo γ é definido como coeficiente de recombinação e n_{int} é a concentração de portadores intrínsecos.²³ O mecanismo de primeira ordem ocorre, em princípio, quando a recombinação se dá entre um portador imóvel e outro de sinal oposto que é atraído pelo potencial gerado pelo imóvel.^{15,20} Define-se nesse caso um tempo de captura, que pode ser interpretado como o tempo de vida do portador móvel, ou seja, o intervalo de tempo entre o momento em que ele se torna livre, depois da dissociação de um CTs , e o instante em que ocorre a recombinação (Equações 10 e 11). Caso o portador imóvel seja o buraco, o tempo de vida é do elétron (τ_n), caso contrário, o tempo de vida é do buraco (τ_p). Frequentemente, a recombinação com descrição matemática de primeira ordem é chamada de recombinação monomolecular.

O mecanismo até agora mais aceito é o da cinética de segunda ordem dado pela Equação 12, que até recentemente seguia as bases fenomenológicas da recombinação descrita por Langevin⁴³ em 1903. O mecanismo de recombinação de Langevin^{15,18,32} é aplicado a um meio homogêneo e foi usado por Onsager estudar a recombinação de íons.³⁷ O coeficiente de recombinação da teoria de Langevin, γ_L , envolve a média espacial das mobilidades como dado pela Equação 13.

$$\gamma_L = \frac{q}{\epsilon_o \epsilon_r} < \mu_n + \mu_p >. \quad (13)$$

Para diferentes ordens de magnitude entre as mobilidades, a média pode ser substituída pela mobilidade do portador mais lento.^{20,44} No caso de um sistema bifásico como o BHJ, a recombinação ocorre na interface doador-aceitador e, com isso, o cenário da recombinação difere do descrito por Langevin. Nesse sentido, inúmeros trabalhos⁴⁵⁻⁴⁷ experimentais e de simulação teórica têm apontado que uma forma mais realista de representar a recombinação em dispositivos orgânicos deve levar em consideração um fator de correção no coeficiente de Langevin. Esta correção resulta numa redução de γ em relação ao coeficiente γ_L , a qual pode chegar a 10^{-4} . Este coeficiente de recombinação reduzido⁴⁶⁻⁴⁷ é dado pela Equação 14.

$$\gamma = f\gamma_L, \quad (14)$$

onde f é o fator de redução.

O que determina a magnitude da fotocorrente é um balanço entre a quantidade de cargas perdidas por recombinação e a quantidade de cargas extraídas do dispositivo. Assim, podemos dizer que quanto menor for o fator f , menor será a recombinação e maior será a fotocorrente. O fator de redução foi introduzido há mais de dez anos com o intuito de compatibilizar a recombinação de segunda ordem com os resultados experimentais em vários tipos de células fotovoltaicas orgânicas.⁴⁸ O caso $f=1$, corresponde a um mecanismo puro de Langevin. Como já frisado, nas células orgânicas, a recombinação bimolecular é considerada como um processo dominante para as perdas de eficiência e em células do tipo BHJ, este processo é praticamente confinado nas interfaces dos materiais doador e aceitador, tornando importante a compreensão da dinâmica de transferência de carga nas heterojunções das células orgânicas. A Figura 2.10 resume os processos envolvidos na produção e transferência de carga na interface doador-aceitador.³⁸

Figura 2.10 - Dinâmica de cargas na interface doador-aceitador.
Fonte: Elaborada pelo autor.

No esquema mostrado na Figura 2.10, a recombinação de portadores “livres” leva à formação do *CTs* e é dita recombinação geminativa, uma vez que as cargas são originárias de um mesmo *CTs*. No entanto, conforme mencionado nos parágrafos anteriores, o tipo de recombinação mais proeminente em OPVs é aquele em que os portadores são gerados a partir de diferentes estados *CTs*, ou seja, recombinação bimolecular.

Não é ainda totalmente descartada a recombinação de primeira ordem em dispositivos orgânicos.⁴⁹ Mesmo envolvendo as duas cargas, este tipo de recombinação tem esse nome, pois é considerada ter uma dependência linear com a densidade de portadores^{20,24} sendo dada de forma simplificada pelas Equações 10 e 11. A Figura 2.11 ilustra alguns mecanismos de recombinação bimolecular e monomolecular que ocorrem na interface doador-aceitador.

Figura 2.11 - Mecanismos de recombinação. Bimolecular (a) e monomolecular (b). Ilustração do que seria o mecanismo de recombinação na escala nanométrica (c).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 2.11(a), o mecanismo de recombinação baseia-se em um trabalho de Koster et al.^{23,44} A chance de haver recombinação depende da distância que cada portador percorre até a interface. Por exemplo, se $\mu_n > \mu_p$, a recombinação é desfavorável, pois elétrons na presença de um campo F são mais rápidos que os buracos. Ou seja, o portador passa por uma interface primeiro que o de carga oposta, evitando a recombinação. Para mobilidades próximas em valor, o que determina a magnitude dos efeitos de recombinação é o caminho livre médio percorrido pelos portadores, pois quanto maior ele for, menor será a chance de eles se recombinarem. Na Figura 2.11(b), é apresentado um exemplo de recombinação monomolecular descrito pelo mecanismo do tipo SRH (Schokley-Read-Hall).^{20,26} A recombinação, nesse caso, é favorável se o portador de sinal oposto alcançar a interface enquanto o outro estiver armadilhado. Na Figura 2.11(c) é ilustrado o deslocamento típico nas vizinhanças da interface doador-aceitador.³⁴ Obviamente, a morfologia das heterojunções (doador-aceitador) tem um papel crucial sobre os eventos de recombinação.⁵⁰⁻⁵¹

2.3.5 Equações básicas de transporte

O estudo do transporte eletrônico em sólidos tem sido extensivamente modelado por meio das equações básicas de transporte.²⁶ A partir delas, é possível obter as grandezas relacionadas com a eficiência de uma célula solar em função dos parâmetros microscópicos envolvidos no transporte de carga. Abaixo são listadas as mais fundamentais.²⁶

$$\nabla^2 \psi = \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} (n - p). \quad (14)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_n = -q(G_n - R_n). \quad (15a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_p = q(G_p - R_p). \quad (15b)$$

$$\mathbf{J}_n = q(\mu_n n \mathbf{E} + D_n \nabla n). \quad (16)$$

$$\mathbf{J}_p = q(\mu_p p \mathbf{E} - D_p \nabla p). \quad (17)$$

A Equação 14 é a conhecida equação de Poisson, onde ψ é o potencial elétrico. As Equações 15a e 15b são as equações de continuidade de corrente em regime estacionário. As Equações 16a e 16b representam as equações de densidade de corrente. Os termos G_n (R_n) e G_p (R_p) são a geração (recombinação) de portadores. O termo $\mathbf{E}$ é dado por $-\nabla \psi$ e $D_{n,p}$ são os coeficientes de difusão. As densidades de corrente, as concentrações de carga e o potencial eletrostático, em geral, dependem das coordenadas espaciais e do tempo (caso não estacionário). O estudo da dinâmica de cargas por meio destas equações baseia-se no tratamento Metal-Isolante-Metal (MIM) que é bastante útil para entender o transporte de cargas em OPVs.²³

2.3.6 Arquitetura BHJ

As células solares orgânicas que mais se destacaram são as do tipo de heterojunção de volume ou *bulk heterojunction* (BHJ). Nesta estrutura, os materiais doador e aceitador são misturados formando uma estrutura bifásica em escala nanométrica. A interface doador-aceitador, presente em todo o volume da mistura, aumenta a capacidade de geração de cargas em relação às arquiteturas anteriores, fazendo com que a estrutura BHJ seja a mais promissora.^{12,15-16} As fases de cada material são otimizadas de forma a ter dimensões do comprimento de difusão do éxciton. A Figura 2.12 mostra uma representação de todos os processos de fotogeração de uma célula do tipo BHJ.²⁴ Ele começa com (i) formação do éxciton pelo fóton

absorvido; (ii) a difusão do éxciton até a interface doador/aceitador; (iii) a formação do par elétron-buraco (*Charge Transfer State – CTs*); (iv) a dissociação do *CTs*; (v) a migração dos portadores em direção aos eletrodos; e (vi) portadores são coletados pelos eletrodos.

Figura 2.12 - Estrutura de uma célula orgânica do tipo BHJ.
Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 2.13 apresenta uma estrutura energética MIM (metal-isolante-metal) que serve para exemplificar o transporte eletrônico em dispositivos fotovoltaicos. Nessa estrutura, o transporte é descrito usando o modelo de bandas de energia.

Figura 2.13 - Estrutura energética MIM para uma célula do tipo BHJ. Para $V_a > 0$, são definidos os níveis quase de Fermi para elétrons (●) e buracos (●), E_{Fn} (.....) e E_{Fp} (.....), respectivamente.
Fonte: Elaborada pelo autor.

A ilustração dos níveis energéticos de um dispositivo fotovoltaico mostrada na Figura 2.13 não levou em conta possíveis efeitos de *band bending* na interface metal-semicondutor.^{52,53}

O $\text{LUMO}_{\text{doador}}$ e $\text{HOMO}_{\text{aceitador}}$ são análogos às bandas de valência e de condução, respectivamente, sendo a diferença entre estes dois níveis energéticos definida com a energia efetiva de *gap*, E_{geff} . Os eletrodos em questão, possuem diferentes funções trabalhos, que, em geral, garantem a existência de um potencial interno, V_{bi} . Na Figura 2.13(a) são mostrados os níveis energéticos dos eletrodos e do semiconductor antes do contato. A diferença de potencial entre os eletrodos é agora $V_{bi} - V_a$. Na Figura 2.13(b), a situação de contato após o equilíbrio, definindo um único nível de Fermi. Na Figura 2.13(c), 2.13(d) e 2.13(e) são mostradas três situações fora do equilíbrio, onde foi aplicada uma tensão externa relativa ao eletrodo 2. Nessa situação, são definidos os níveis quase de Fermi para elétrons e para buracos. No exemplo da Figura 2.13, estes níveis coincidem com as funções trabalhos dos eletrodos nas fronteiras. À medida que a tensão externa se aproxima de V_{oc} , a diferença ($E_{Fn} - E_{Fp}$) tende a ser uniforme⁵⁴ em uma ampla extensão do semiconductor, sendo igual à qV_{oc} (Figura 2.13(e)) na condição de circuito aberto. Além disso, quando V_a vai tornando-se próxima de V_{oc} , a extração de portadores tende a diminuir e cargas acumulam-se no dispositivo. A população de elétrons (buracos) é maior em regiões onde o $\text{LUMO}_{\text{aceitador}}$ ($\text{HOMO}_{\text{doador}}$) é próximo de E_{Fn} (E_{Fp}).⁵⁴ Os eletrodos são escolhidos de tal forma que favoreçam a coleta de portadores. Geralmente, um eletrodo com alta função trabalho é um contato seletor para buracos e o com baixa, para coleção de elétrons.

Polímeros recentemente desenvolvidos⁵⁵ com baixo valor de E_{gap} ($< 1,6$ e V), os chamados *low band gap materials*, tem despertado bastante interesse da comunidade científica. Altos valores de eficiência têm se conseguido em OPVs com estes novos polímeros.^{13,56-57} A Figura 2.14 mostra as estruturas químicas de materiais orgânicos mais comuns em OPVs.

Figura 2.14 - Estrutura química de alguns materiais doadores (a) e de alguns aceitadores (b).

Fonte: Adaptada de KANG.¹²

Os derivados de fulereno têm sido extensivamente utilizados como material aceitador de elétrons. No entanto, existem grupos de pesquisa trabalhando no desenvolvimento novas moléculas para substituí-los, motivados, principalmente, pelo alto custo de purificação, pela baixa capacidade de absorção do espectro solar e pela baixa instabilidade na atmosfera dos derivados de fulereno.⁵⁸⁻⁵⁹

A camada ativa que mais se destacou nas duas últimas décadas foi a formada pelo polímero regioregular poli(3-hexiltiofeno (rr-P3HT) como material doador ($E_{gap} \approx 1,9$ eV) e pelo derivado do fulereno, butirato de metilado fenil-C60 (PC₆₁BM) como material aceitador, têm registrado eficiência da ordem 5% na literatura.⁵³ Embora existam outros materiais com melhor desempenho, a mistura P3HT e PC₆₁BM continua a ser estudada.⁶¹⁻⁶²

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados o processo de fabricação dos dispositivos fotovoltaicos e técnicas experimentais de caracterização e estudos de propriedades de transporte eletrônico. A fabricação e as medidas experimentais foram realizadas nos laboratórios do grupo de Polímeros Bernhard Gross no Instituto de Física de São Carlos.

3.1 Fabricação dos dispositivos

3.1.1 Preparação do eletrodo transparente

A fabricação dos dispositivos começa com a preparação do eletrodo transparente. O material escolhido para esta função é o óxido de índio dopado com estanho (ITO), o qual foi obtido comercialmente da Delta Technologies. O ITO vem depositado sobre um vidro comum e tem espessura da ordem de 110 nm e resistência da folha de $12\Omega/\square$. Inicialmente, foi feita uma limpeza do substrato (vidro + ITO) usando detergente neutro, da marca Extran, em agitação ultrassônica por 15 minutos a 65 °C. Em seguida, o substrato foi imerso em água deionizada, acetona e por fim, álcool isopropílico, nessa ordem, por 10 minutos cada um, também em agitação ultrassônica.

Após essa limpeza, foi feita remoção parcial do ITO em algumas partes do substrato por um processo denominado de fotolitografia, como ilustrado na Figura 3.1. O processo inicia-se com a deposição do fotoresiste AZ 1512, através do método *spin coating* com rotação de 2000 rpm por 20 segundos. Em seguida, o substrato foi aquecido a 120 °C por 3 minutos, sendo, na sequência, exposto à radiação UV por cerca de 1 minuto e 50 segundos.

Figura 3.1 - Etapas de preparação do ITO. Materiais: ITO (■), Fotoresiste (■) e vidro (■).
Fonte: Elaborada pelo autor.

A radiação UV é bloqueada em algumas partes do substrato com o auxílio de uma máscara como mostra a Figura 3.1. O fotoresiste não exposto à radiação é removido com o revelador AZ 300MIF. Depois disso, os substratos são imersos em ácido clorídrico (HCL 8,0 molar) por 15 minutos, resultando em uma remoção parcial do ITO. Por fim, o fotoresiste não remanescente é removido com acetona e o formato do ITO para o dispositivo é obtido.

3.1.2 Deposição dos filmes

Após a preparação do eletrodo transparente, o substrato foi exposto à radiação UV por 10 minutos. Em seguida, deposita-se sobre ele as camadas que compõem o dispositivo, em forma de filmes pela técnica de *spin-coating*. O primeiro filme a ser depositado é o formado pela mistura contendo poli (3,4-etilenodioxido-tiofeno): poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS). Este material foi adquirido da *Baytron* e tem como função, a melhora o transporte de buracos. O (PEDOT:PSS) foi depositado a uma rotação de 2000 rpm por 60 segundos, resultando em uma espessura da ordem de 40 nm. Após isso, o substrato foi transferido para dentro de uma câmara mantida em atmosfera de nitrogênio (*glovebox*). Na sequência, ele foi aquecido até a temperatura de 120 °C e mantido assim por 10 minutos para remover um possível excesso de água do PEDOT:PSS.

Em seguida, foi feita a deposição da camada ativa formada por uma solução contendo o polímero regioregular poli (3-hexiltiofeno) (rr-P3HT) agindo como material doador e o derivado do fulereno, butirato de metilado fenil-C60 (PC₆₁BM), como material aceitador. O polímero e o fulereno foram misturados em igual proporção em massa e dissolvidos em 1,2-diclorobenzeno a uma concentração de 40 mg ml⁻¹. A solução foi adquirida comercialmente da companhia Sigma-Aldrich e também foi preparada em nosso laboratório usando o P3HT adquirido da companhia Sigma -Aldrich e o PC₆₁BM da companhia ADS. A solução foi depositada a uma rotação de 500 rpm por um período de 4 minutos, resultando em uma espessura da ordem 250 nm. Em seguida foi feito um tratamento térmico (aquecimento do substrato) a uma temperatura de 140 °C por 5 minutos. Este tratamento é benéfico para o desempenho da camada ativa composta por P3HT e PC₆₁BM, pois a morfologia ideal para geração e transporte de cargas é alcançada após o tratamento térmico.⁶³ As espessuras desses filmes foram medidas por um perfilômetro/rugosímetro Dektac 150.

3.1.3 Deposição do segundo eletrodo

Para completar a fabricação do dispositivo, um segundo eletrodo foi depositado. Ele é composto de uma fina camada de cálcio recoberta por uma de alumínio, de espessuras 40 nm e 70 nm, respectivamente. Ambas foram depositadas por evaporação térmica em uma evaporadora dentro da *glovebox*. As evaporações foram realizadas à pressão de 10^{-6} mbar, sendo que a taxa de evaporação para esses dois metais foi de $1,0 \text{ \AA s}^{-1}$.

3.1.4 Arquitetura dos dispositivos

Em um substrato são preparados 6 dispositivos com a estrutura ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al, sendo cada um com área ativa de $4,50 \text{ mm}^2$. A arquitetura final é mostrada Figura 3.2.

Figura 3.2 – Sequência de deposição para preparação dos dispositivos (a). Arquitetura de um dispositivo com destaque para a região ativa (b) de área $4,5 \text{ mm}^2$ (c).

Fonte: Elaborada pelo autor.

O método descrito nesta seção serviu para fabricação de vários dispositivos, sendo que os resultados obtidos por eles são bastante semelhantes entre si, permitindo-nos ter confiabilidade em nosso estudo.

3.2 Técnicas experimentais

Nesta seção serão descritas as técnicas experimentais destinadas ao estudo dos dispositivos. As medidas foram realizadas com os dispositivos mantidos em atmosfera inerte (vácuo) sob diferentes intensidades de iluminação e em diferentes temperaturas. Para isto, os dispositivos estudados foram transportados da *glovebox* para um criostato dentro de um suporte isolado. O criostato possui uma janela ótica (janela de vidro BK7) que permite realizar medidas optoeletrônicas em um vácuo da ordem de 10^{-3} mBar e pode atingir temperatura de até 4 K. A taxa de resfriamento e aquecimento usada foi de 2 K min^{-1} . As medidas foram realizadas após os dispositivos serem resfriados até a temperatura mínima de medida. O intervalo de medida foi entre 100 K e 300 K, sendo que a maioria dos nossos resultados são mostrados na faixa de 140 K a 300 K. O controle de temperatura foi feito pelo controlador *Lakeshore* model 331. Para evitar aquecimento durante as medidas em baixas temperaturas, foi utilizado um diodo emissor luz (LED) ao invés do simulador. As variações de intensidade da luz foram feitas, ou com o auxílio de filtros neutros, ou pela variação da tensão no LED.

3.2.1 Medidas de corrente por tensão

As medidas de corrente *versus* tensão (medidas J-V) foram realizadas nos dispositivos com e sem iluminação, com o uso do *Source meter Keithley* 2400. As medidas J-V realizadas no escuro permitem avaliar a qualidade do dispositivo, por meio das curvas de retificação de diodo, sobretudo da razão de retificação que ele apresenta. Já as medidas J-V sob iluminação fornecem os parâmetros necessários ao cálculo da eficiência da célula; J_{sc} , V_{oc} e FF descritos no capítulo 2. A faixa de tensão aplicada foi de -2,0 V a 2,0 V e a iluminação utilizada foi a considerada padrão pela Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM) para caracterização de células solares (ver capítulo 2), cuja a intensidade é de 100 mW cm^{-2} , chamada de 1 sol. Para gerar esta radiação no laboratório foi usado o simulador solar *Oriel Solar Cell Simulator class* AAA com filtro AM 1.5G. Para o nosso dispositivo, o eletrodo de referência nesta medida foi o alumínio.

3.2.2 Medidas de transiente de fotovoltagem e de transiente de fotocorrente

A medida de transiente de fotovoltagem (TPV) consiste em incidir um pulso de laser no dispositivo que está sob iluminação e mantido em condição de circuito aberto.⁶⁴ O pulso gera cargas adicionais que aumentam o potencial inicialmente de uma pequena quantidade em

relação ao V_{oc} . Na ausência do pulso, essas cargas se recombinam, gerando um transiente de fotovoltagem, ΔV , que decai no tempo até a atingir o valor de V_{oc} . O tempo necessário para o decaimento do potencial é modulado por um tempo τ que pode ser entendido como o tempo de vida do excesso de portadores, tal como demonstrado por técnicas de transiente de absorção (TAS).⁶⁴⁻⁶⁵ A intensidade do laser é escolhida de modo que a razão entre a variação inicial de potencial, ΔV_{in} , e V_{oc} seja pequena o suficiente para que a curva de decaimento possa ser ajustada com um único termo exponencial (ver apêndice B) como mostrado na Equação 17:

$$V(t) = V_{oc} + \Delta V_{in} e^{-(t-t_0)/\tau}. \quad (17)$$

O comprimento de onda escolhido para o pulso do laser deve ser próximo do pico de absorção do material absorvedor (P3HT), pois assim garante-se que a geração de cargas seja aproximadamente constante em todo o dispositivo. Se o comprimento de onda fosse aquele do pico de absorção, os fótons seriam absorvidos nas primeiras camadas do dispositivo produzindo um gradiente de cargas no filme. A uniformidade da geração de cargas pelo laser implica na condição de neutralidade, de modo que o excesso em n é igual ao excesso em p .

De forma semelhante à medida de TPV, a medida de transiente de fotocorrente (TPC) consiste em detectar a fotocorrente gerada por pulso de laser. Nesta medida, o dispositivo é mantido aproximadamente na condição de curto circuito. Para a realização destas medidas (TPV e TPC), o dispositivo é conectado a um osciloscópio que monitora os sinais transientes. Na Figura 3.3 é mostrado o perfil dos sinais bem como o arranjo experimental das técnicas.

Figura 3.3 – Perfil da curva de TPV(a) e de TPC(b). Aparato experimental das medidas de TPC e TPV (c). Nas medidas de TPC, um resistor de $50 \text{ }\Omega$ é conectado em paralelo com o osciloscópio.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O osciloscópio possui uma alta impedância de entrada ($1,0 \text{ M}\Omega$), fazendo com que a corrente seja muito pequena, garantindo que a medida de TPV seja realizada aproximadamente

na condição de circuito aberto. Para realizar a medida de TPC, um resistor com baixo valor de resistência (50Ω) é conectado em paralelo com o osciloscópio e a corrente é calculada usando a lei de Ohm. O comprimento de onda do pulso de laser foi de 590 nm que é próximo do pico de absorção do P3HT. O modelo do laser usado para geração dos pulsos foi o (MNL 100 – LTB Berlin) que utiliza um corante como meio ativo. A duração do pulso é de 3ns e a frequência de pulsação usada foi de 5 Hz.

Conhecendo-se a variação de voltagem ((Figura 3.3(a)) e a carga dada pela área da curva de ΔJ (Figura 3.3(b)) para cada pulso de laser, pode-se calcular a capacitância, C_{oc} , do dispositivo.⁶⁴⁻⁶⁶ Com a capacitância, a concentração de carga no dispositivo para cada V_{oc} pode ser obtida a partir da Equação 18:

$$n_{oc} = \frac{1}{qL} \int_0^{V_{oc}} C_{oc}(V_{oc}') dV_{oc}' . \quad (18)$$

Em um dispositivo tratado como um capacitor, a concentração de possíveis cargas acumulada nas suas placas não interferiria no cálculo de n_{oc} . Para exemplificar, quando uma tensão de 0,6 V (próxima do V_{oc} em 1 sol dos nossos dispositivos) é aplicada, a concentração de cargas armazenadas nas placas seria da ordem de 10^{15} cm^{-3} . Porém, conforme será mostrado no capítulo 6, a concentração obtida por meio das técnicas de TPV e TPC tempo de vida e a concentração de portadores é cerca de uma ordem de grandeza maior. Para obter o valor de 10^{15} cm^{-3} , consideramos uma área ativa de $0,045 \text{ cm}^2$ e que a constante dielétrica vale 3,4.

Por meio de n_{oc} , calculamos o coeficiente de recombinação de acordo a Equação 19.

$$\gamma = \frac{n_{oc}^{\lambda-1}}{(1+\lambda)\tau_o n_o^\lambda} . \quad (19)$$

A partir do coeficiente de recombinação, a cinética de recombinação na condição de circuito aberto pode ser determinada. No ver apêndice B é mostrado o cálculo realizado para obter a Equação 19.

3.2.3 Medidas CELIV

A técnica CELIV (*Charge Carrier Extraction by Linearly Increasing Voltage*), desenvolvida por Juška et al. se baseia na aplicação de uma sequência de duas rampas lineares de tensão com respeito ao tempo, e tem como resposta um transiente de corrente devido à extração de cargas de dentro do dispositivo.⁶⁷ As rampas de tensão são aplicadas em um dispositivo, no qual pelo menos um dos eletrodos é bloqueante para injeção de cargas. O

intervalo de tempo entre essas duas rampas é de poucos microssegundos, e pode variar segundo o estudo específico a ser realizado. A primeira rampa serve para extrair as cargas já existente no filme, ou então previamente fotogeradas por um pulso de laser (técnica foto-CELIV), e a segunda rampa permite verificar se a extração na primeira rampa foi total ou não. Esta técnica também permite estudar a dinâmica de recuperação das cargas resultantes do efeito dopagens, luz, etc.¹⁵ No nosso estudo, um laser é usado para gerar cargas dentro do dispositivo, o mesmo laser usado nas medidas de TPV e TPC. O pulso é aplicado previamente antes da aplicação das rampas de tensão, sendo que o tempo decorrido entre a aplicação do pulso e o início da rampa de tensão é chamado de τ_{delay} .

Para geração das rampas foi usado um gerador de sinais arbitrários de modelo-Agilent 33522A. O sinal de corrente é amplificado por um amplificador (FEMTO DHPCA-100) e medido com o auxílio do mesmo osciloscópio usados nas medidas de TPV e TPC.

Uma ilustração dos perfis de tensão aplicada e sinal de corrente extraída são mostrados na Figura 3.4, onde também é mostrado o arranjo experimental da técnica foto-CELIV.

Figura 3.4 – Rampas de tensão aplicadas (a) e sinal da corrente extraída (b). O arranjo experimental da medida de Foto-CELIV é mostrado (c). Um resistor de $50\text{ }\Omega$ externo é conectado em paralelo com o osciloscópio. Fonte: Elaborada pelo autor.

A rampa inicia-se num potencial fixo, V_{offset} , e aumenta de uma quantidade $U\tau_{rampa}$, sendo U o coeficiente angular da rampa de tensão e τ_{rampa} é o tempo de duração de cada rampa. Para o nosso dispositivo, o eletrodo de referência nas medidas CELIV e foto-CELIV foi o ITO. O transiente de corrente da primeira rampa está associado uma carga extraída (em verde na Figura 3.4(b)). A corrente começa com um valor inicial J_o , definido como a corrente de deslocamento e à medida que o potencial aplicado cresce, cargas começam a ser extraídas gerando um transiente de corrente. O tempo onde a corrente é máxima, ou seja, quando J atinge um valor $J_o + \Delta J_{max}$, é definido como t_{max} . A resposta do transiente na segunda rampa não exhibe

nenhuma quantidade de carga, mas somente um único patamar dado por J_o . Para o caso em que $\Delta J_{max} \leq J_o$, a mobilidade pode ser calculada de acordo com a Equação 20:

$$\mu = \frac{2L^2}{3U_{t_{max}}^2(1+0,36\frac{\Delta J_{max}}{J_o})}, \quad (20)$$

onde L é a espessura do dispositivo.

Embora a técnica de foto-CELIV tenha sido elaborada para uma situação de transporte de um único portador, ela tem sido muito usada como método de obtenção de mobilidade em filmes finos, como o estudado neste trabalho.⁶⁸⁻⁷⁰ Equações similares para o cálculo da mobilidade podem ser encontradas na literatura.⁶⁹⁻⁷⁰

4 MODELO ANALÍTICO DE FOTOCORRENTE

A complexidade dos fenômenos de transporte elétrico numa estrutura de dispositivo orgânico do tipo BHJ sob iluminação tem dificultado as análises das respostas J-V e, com isso, um estudo mais detalhado das grandezas intrínsecas da camada ativa (como mobilidade dos portadores e coeficiente de recombinação). Essas grandezas são fundamentais a uma célula fotovoltaica, pois governam o desempenho dos dispositivos, ou seja, influenciam diretamente os valores dos parâmetros; J_{sc} , V_{oc} e FF , e, consequentemente, sua eficiência. Coutinho e Faria, assumindo algumas condições, elaboraram uma expressão analítica para a fotocorrente em considerando-se que a recombinação obedece uma cinética de primeira ordem.^{25,71} No entanto, já mencionamos anteriormente que a recombinação entre os portadores fotogerados numa célula solar orgânica segue, provavelmente, uma cinética de segunda ordem, e, além disso, resultados experimentais têm fortalecido a ideia de que o coeficiente de recombinação é reduzido em relação ao de Langevin. Baseando-se somente na equação da continuidade, envolvendo as cinéticas de extração e recombinação, e considerando iguais as mobilidades para elétrons e buracos, um trabalho de Koster⁴⁵ publicado em 2011 e outro de Maurer et al.⁷² chegaram a uma expressão analítica (Equação 21) para descrever a fotocorrente, na qual a recombinação de segunda ordem é incluída.

$$J_{ph} = \frac{2q(\mu E)^2 \left[\sqrt{1 + \frac{GL^2\gamma}{(\mu E)^2}} - 1 \right]}{L\gamma}, \quad (21)$$

onde E é o campo elétrico dado por $(V_a - V_{bi})/L$.

Estudos da performance de dispositivos fotovoltaicos por via analítica abrange vários trabalhos na literatura.⁷¹⁻⁷⁴ Neste sentido, este capítulo é destinado ao desenvolvimento de um modelo analítico de fotocorrente semelhante à Equação 21, mas no nosso caso, obtivemos uma equação baseada no formalismo das equações básicas de transporte. Antes, porém, apresentaremos a reprodução que fizemos de um modelo numérico devido a Koster publicado em 2005 que servirá como termos de comparação e suporte para os resultados derivados pelo nosso modelo. A importância de uma equação que contém uma cinética de recombinação de segunda ordem está no fato de este tipo de cinética é o mais aceito para descrever a recombinação bimolecular em OPVs.

4.1 Simulações numéricas

As equações básicas de transporte apresentadas na seção 2.3.5 são, em geral, de difícil resolução. Devido às dificuldades impostas à obtenção de soluções analíticas, comumente recorre-se a resoluções baseadas em métodos numéricos. Uma contribuição à análise de efeitos de transporte em dispositivos eletrônicos, incluindo componentes *drift-diffusion* (arraste e difusão), foi o tratamento numérico desenvolvido por Gummel em 1964, o qual apresentou um método numérico iterativo que permitiu obter a corrente em transistores no caso de um transporte unidimensional.⁷⁵ Por outro lado, foi possível obter soluções úteis para as análises de resultados experimentais por meio de uma abordagem analítica, como no famoso trabalho de Goodman e Rose, que forneceu uma via para tratar analiticamente as curvas de fotocorrente a partir das equações de continuidade de corrente para o caso de geração uniforme ao longo do dispositivo.⁷⁶ Eles estudaram um fotocondutor tratando-o como um sistema metal-isolante-metal com contatos não injetores. O trabalho de Goodman e Rose prediz que quando todas as cargas fotogeradas são extraídas, a fotocorrente satura no valor qGL , sendo G a geração efetiva de cargas livres, e prevê que a mesma tende a um regime de variação linear com a tensão aplicada longe da região de saturação. Sokel e Hughes (SH) incluíram efeitos de difusão e evoluíram este modelo para o caso em que ocorre efeitos de armadilhas sobre os portadores e, conseqüentemente, efeitos de carga espacial.⁷⁷ A difusão prevista pelo modelo SH é importante para baixos valores de campo elétrico, mas à medida que o campo elétrico aumenta, ela vai se tornando desprezível. No entanto, o modelo SH falhou em prever o aumento da fotocorrente com campo elétrico. Este comportamento foi considerado primeiramente no trabalho de Mihailetchi e colaboradores que incluíram o efeito do campo elétrico e também da temperatura sobre a probabilidade de dissociação dos *CTs* (*Charge Transfer States*) baseando-se nos trabalhos de Onsager e Braun.⁷⁸ O trabalho de Mihailetchi e colaboradores considerou que a fotocorrente era dominada pela dissociação dos *CTs*. Com isso, eles puderam quantificar o efeito da recombinação geminativa (*geminative recombination*). O trabalho deles possibilitou o ajuste de curvas de fotocorrente em uma ampla faixa de voltagem. Posteriormente, Koster et al.²³ por meio de uma abordagem geral, estenderam o trabalho de Mihailetchi usando modelagem numérica, de forma a incluir a distribuição de carga ao longo do dispositivo, bem como a recombinação que não havia sido incluída por Mihailetchi na análise da curva de corrente *versus* tensão. Os resultados deste trabalho de Koster²³ foram obtidos pela resolução numérica das equações de Poisson, de corrente e continuidade de corrente. Ele e seus colaboradores obtiveram resultados que permitiram incluir os efeitos das distribuições de carga

dentro do material sobre a corrente total de um dispositivo sobre iluminação, em particular, o dispositivo fotovoltaico do tipo BHJ com camada ativa composta de OC₁C₁₀-PPV:PC₆₁BM.

Uma característica do modelo numérico de Koster é a de que a mobilidade dos portadores, positivos (buracos) e negativos (elétrons), diferenciam-se uma da outra por uma ordem de grandeza. A extensão do seu trabalho para o caso particular em que as mobilidades dos elétrons (μ_n) e dos buracos (μ_p) podem ser consideradas iguais é relevante para o nosso trabalho uma vez que o sistema por nós estudado apresenta um transporte balanceado caracterizado por mobilidades muito próximas uma da outra.⁷⁹⁻⁸⁰ Além disso, o tratamento numérico aplicado ao caso onde $\mu_n = \mu_p$ é de grande importância no desenvolvimento do modelo analítico como será mostrado adiante.

4.2 Tratamento de Koster e colaboradores

A estrutura energética da célula é descrita pelo sistema MIM (Metal-isolante-metal) em um modelo de transporte unidimensional. Nas fronteiras de um dispositivo de tamanho L , os níveis HOMO e LUMO estão alinhados energeticamente com os respectivos eletrodos chamados de eletrodo da base em $x = L$ e eletrodo de referência em $x = 0$, onde x é a coordenada espacial. Este esquema é mostrado na Figura 4.1.

Figura 4.1 - Processo de geração de corrente elétrica em termos de bandas de energia. No caso, há uma tensão aplicada, $V_a < V_{oc}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O alinhamento dos níveis HOMO e LUMO com as funções trabalho dos contatos elétricos resulta em um equilíbrio termodinâmico nas fronteiras do dispositivo.²³ Para obter as soluções das equações de transporte de forma unívoca, primeiramente definiu-se as condições de contorno para as grandezas envolvidas. Em $x = 0$, as concentrações são $n(0) = N_c$ e $p(0) = N_v e^{(-E_{g\text{eff}}/qV_t)}$. Em $x = L$, $n(L) = N_c e^{(-E_{g\text{eff}}/qV_t)}$ e $p(L) = N_v$. Os termos N_c e N_v são, respectivamente,

densidade efetiva de estados na banda de "valência" e banda de "condução" e que foram tomadas por Koster como sendo de mesmo valor. A concentração de portadores intrínsecos no equilíbrio termodinâmico é igual a $\sqrt{np}$, com n e p nos contatos. A condição de fronteira para o potencial elétrico é dada como segue:

$$\psi(L) - \psi(0) = E_{geff} - V_a, \quad (22)$$

onde E_{geff} é a energia efetiva de *gap* em unidades de tensão e V_a é o potencial aplicado.

Após as condições de fronteira serem estabelecidas, a solução numérica é obtida fazendo aproximações das derivadas por diferenças finitas através de uma expansão em série de Taylor. Elas seguem o tratamento de Selberherr⁸¹ descrito como segue.

Os domínios onde as equações devem ser resolvidas são discretizados em $m+1$ intervalos e m pontos internos cujo tamanho do i -ésimo intervalo é $\Delta x_i = x_{i+1} - x_i$. A equação de Poisson no i -ésimo ponto interno, por exemplo, fica da seguinte forma:

$$\frac{\psi_{i+1} + \psi_{i-1} + 2\psi_i}{\Delta x_i^2} = \frac{q}{\epsilon_o \epsilon_r} (n_i - p_i). \quad (23)$$

Considerando a contribuição de difusão e do arraste, a densidade de corrente de elétrons (buracos) no ponto médio do intervalo $[x_i, x_{i+1}]$ é dada pela Equação 24.

$$J_{n(p),i+1/2} = -q \left(\mu_n n(p) \frac{\partial \psi}{\partial x} - (+) \mu_n V_t \frac{\partial n(p)}{\partial x} \right) \quad (24)$$

A variação do potencial e as densidades de corrente são consideradas constante dentro do intervalo $[x_i, x_{i+1}]$. A discretização das concentrações é feita pelo método proposto por Scharfetter e Gummel.⁸¹ A concentração de elétrons para $x \in [x_i, x_{i+1}]$ é dada como segue.

$$n(x, \psi) = n_i \times (1 - g_{ni}) + g_{ni} \times n_{i+1}, \quad (25)$$

onde g_{ni} é definida como função de crescimento para elétrons que depende de x e ψ . Para buracos, a equação é similar. Com as Equações 24 e 25, a densidade de corrente é calculada usando a Equação 26.

$$J_{n,i+1/2} = -q \left[\mu V_t \frac{B\left(\frac{\psi_i - \psi_{i+1}}{V_t}\right) n_i - B\left(\frac{\psi_{i+1} - \psi_i}{V_t}\right) n_{i+1}}{\Delta x_i} \right], \quad (26)$$

onde B é a função de Bernoulli (As funções B e de crescimento são mostradas no apêndice C). A expressão para J_p é similar.⁸¹ Com $J_n(J_p)$ conhecido nos pontos $i+1/2$ e $i-1/2$, a equação de continuidade no ponto i pode ser aproximada por $J_{n(p),i+1/2} - J_{n(p),i-1/2}$. Todas as equações são dispostas em matrizes tridiagonais e resolvidas usando o algoritmo de Gummel.⁷⁵

Figura 4.2 - Algoritmo de Gummel.
Fonte: Elaborada pelo autor.

O algoritmo funciona como segue. Um valor inicial aleatório é atribuído às concentrações e ao potencial. A partir disto, a equação de Poisson é resolvida para a correção $\delta\psi$ do potencial até a convergência ser encontrada, ou seja, quando a correção for menor que o erro. Em seguida, este novo potencial é usado para atualizar as concentrações e, em caso de convergência, elas são usadas para encontra-se as densidades de corrente em função de x . A reprodução do trabalho de Koster (Figura 4.3(a)) é mostrada na Figura 4.3(b), onde utilizamos o *software* Matlab 2015a.

Figura 4.3 - Simulação de Koster, no escuro e sob iluminação (a). Nossa simulação da curva sob iluminação (b).
Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 4.3(a) mostra a curva da corrente sobre iluminação publicada no artigo de Koster et al em um dispositivo com espessura de 120 nm. A corrente total é obtida pela soma de J_n com J_p , para um particular potencial V_a .²³ A Figura 4.3(b) apresenta a curva denominada de J_L (corrente do dispositivo sobre iluminação) que deve ser a mesma curva J obtida por Koster. Estas curvas são calculadas após a obtenção do potencial e das concentrações em função da posição dentro do dispositivo tal como descrito pelo algoritmo de Gummel mostrado na Figura 4.2. Como não temos os valores de simulação de Koster et al.²³, podemos apenas concluir que nossos resultados estão qualitativamente próximos dos por eles obtidos. Com isso, podemos assegurar que o nosso programa senão for idêntico é no mínimo muito semelhante ao original de Koster. No apêndice C encontra-se a tabela com os valores dos parâmetros usados na simulação bem como a reprodução completa do trabalho de Koster.²³

4.3 Aplicação do tratamento de Koster para mobilidades iguais

Na Figura 4.4 são mostradas as nossas simulações, nas quais estendemos o modelo de Koster para o caso de diferentes valores de mobilidades de elétrons e buracos, μ_n e μ_p . Os valores de mobilidade usados nestas simulações são próximos dos usados por Koster e também próximos daqueles obtidos para dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Para efeito ilustrativo, o valor de μ_p foi mantido fixo e o de μ_n foi variado. A Figura 4.4(a) mostra o perfil de $n(x)$ e $p(x)$ simulados na condição de curto circuito ($V_a = 0$ V). Quando as mobilidades são iguais, a curva de distribuição de n e de p são perfeitamente simétricas, as quais são mostradas pelas curvas azul e vermelha, respectivamente. Quando μ_n aumenta, por exemplo, de uma ordem de grandeza em relação à μ_p (curva amarela), a simetria é quebrada, e a concentração de elétrons diminui em relação a de buracos.

Figura 4.4 - Efeito da diferença de mobilidades sobre o perfil das distribuições de cargas (a). Perfil da distribuição de n e p para diferentes potenciais aplicados (b). Perfil de potencial elétrico para o caso $\mu_n = \mu_p$ (c).

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 4.4(b) mostra resultados simulados para o caso em que $\mu_n = \mu_p$, em variando-se a tensão aplicada V_a cuja simetria de n e p se mantém. Na Figura 4.4(c) são traçadas as curvas do perfil de potencial ao longo da camada ativa para diferentes valores de V_a . A simetria de distribuições de elétrons e buracos é observada toda vez que fazemos $\mu_n = \mu_p$.

4.4 Desenvolvimento do modelo analítico

Como acabamos de relatar, existe uma perfeita simetria na distribuição das concentrações $n(x)$ e $p(x)$ quando $\mu_n = \mu_p$. A partir de agora, consideraremos esta condição de igualdade entre as mobilidades como essencial por dois motivos. O primeiro é que sem ela, torna-se inviável obter uma solução analítica a partir das equações de transporte; e em segundo lugar, vamos aplicar o resultado desse tratamento analítico a um caso experimental que será mostrado no capítulo 6 no qual consideraremos as mobilidades μ_n e μ_p muito próximas uma da outra. Além disso, outra condição a ser respeitada é que os contatos elétricos agem como se fossem ôhmicos, permitindo a mesma taxa de extração para elétrons e buracos o que exclui efeitos de carga espacial. Na Figura 4.4(c), verificou-se que o campo elétrico é uniforme ao longo da camada ativa, exceto muito próximo aos eletrodos. À medida que se aproxima da condição de circuito aberto, o campo elétrico vai enfraquecendo, e com isso a uniformidade do campo fica cada vez mais restrita à região central da camada ativa (ver apêndice C). Isto se deve ao fato de que o gradiente das concentrações, $n(x)$ e $p(x)$, aumenta ao longo do dispositivo fazendo com que a corrente de difusão se torne comparável à corrente de arraste. Portanto, é razoável levar em conta apenas os efeitos do campo elétrico na dinâmica de cargas, bem como a sua uniformidade ao longo do dispositivo quando em regiões de voltagem menores que V_{oc} .

Estas considerações mencionadas no parágrafo anterior podem ser resumidas como segue: (i) $\mu_n = \mu_p = \mu$, (ii) campo uniforme ao longo do dispositivo representado por $F = (V_o - V_a)/L$, com V_o sendo o potencial onde a fotocorrente é nula e (iii) exclusão da corrente de difusão. Essa terceira condição é tanto mais confiável quanto maior for o campo elétrico interno. Todas estas considerações parecem ser bastante razoáveis quando a diferença de mobilidade entre os portadores não difere mais que ordem de grandeza.

Baseado nestas três condições e com a confiabilidade de que a recombinação é de segunda ordem, as equações da continuidade de corrente que precisam ser resolvidas para obtenção do modelo analítico são dadas abaixo.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = GP - (1-P)\gamma np - \mu F \frac{\partial n}{\partial x} \quad (27a)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = GP - (1-P)\gamma np + \mu F \frac{\partial p}{\partial x} \quad (27b)$$

O termo n_{int}^2 não foi considerado na recombinação (Equação 12), uma vez que estamos supondo que as cargas fotogeradas são muitas ordens de grandeza maior que as cargas intrínsecas. G é a taxa de geração de éxcitons que pode ser considerada como a taxa de geração de CTs uma vez que a eficiência de separação do éxciton é considerada próxima de 100 % em BHJs. P é a probabilidade de dissociação de forma que GP é então a taxa de geração efetiva de portadores. No regime estacionário, a dependência temporal das concentrações tem que ser nula. Este regime é importante para obtenção de uma equação de fotocorrente, pois é nele que a curva J-V é obtida. Em tal caso, a Equação 27a iguala-se à Equação 27b, resultando em uma soma uniforme de n com p , dispositivo, ou seja $n(x) + p(x) = C$, onde C não depende de x .

A substituição de p por $C-n$ é inserida na Equação 27a, resultando em:

$$\frac{dn}{dx} = \phi n^2 + \beta n + k, \quad (28)$$

onde se definiu: $\phi \equiv (1-P)\gamma/\mu F$, $\beta \equiv -(1-P)\gamma C/\mu F$ e $k \equiv GP/\mu F$.

Uma expressão semelhante é obtida para buracos com n substituído por $C - p$. Esta equação diferencial para n é um tipo de equação de Riccati. Para resolvê-la, seguimos um método proposto por Lorrman et al.⁸² que foi útil para a resolução de uma equação de Riccati semelhante à Equação 28. Aplicando esse método no nosso problema, definimos uma nova variável N , de tal modo que $N' = -\alpha n N$ com N' sendo a primeira derivada de N com relação a x . Com n em função de N e N' , a Equação 28 é reescrita em forma de uma equação diferencial ordinária homogênea. Após resolver N , encontra-se n (Equação 29a) e de forma semelhante, encontra-se p (Equação 29b).

$$n(x) = \frac{-1}{\phi} \times \frac{[A_1 D_1 \exp(D_1 x) + A_2 D_2 \exp(D_2 x)]}{[A_1 \exp(D_1 x) + A_2 \exp(D_2 x)]}, \quad (29a)$$

$$p(x) = \frac{-1}{\phi} \times \frac{[B_1 D_1 \exp(-D_1 x) + B_2 D_2 \exp(-D_2 x)]}{[B_1 \exp(-D_1 x) + B_2 \exp(D_2 x)]}. \quad (29b)$$

D_1 e D_2 são $\frac{\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\phi k}}{2}$ e $\frac{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\phi k}}{2}$, respectivamente. A_1, A_2, B_1 e B_2 são constantes de integração em x . A condição de fronteira é tal que em $x=0$, $n(0) = 0$ e em $x=L$, $p(L) = 0$. Ao se aplicar estas condições nas Equações 29a e 29b, temos que:

$$n(x) = \frac{-1}{\phi} \times \frac{[\exp(D_1 x) - \exp(D_2 x)]}{[\frac{1}{D_1} \exp(D_1 x) - \frac{1}{D_2} \exp(D_2 x)]}, \quad (30a)$$

$$p(x) = \frac{-1}{\phi} \times \frac{\{\exp(D_1(L-x)) - \exp(D_2(L-x))\}}{\{\frac{1}{D_1} \exp(D_1(L-x)) - \frac{1}{D_2} \exp(D_2(L-x))\}}. \quad (30b)$$

As soluções de n e p mostram que as distribuições são simétricas quando há igualdade entre as mobilidades dos portadores, como já esperado. O mesmo resultado seria obtido ao se inverter o sentido do campo. Devido à esta simetria, chega-se à conclusão que $n(L/2) = p(L/2)$. Esta condição pode ser usada para encontrar o valor de C , *que deve ser o mesmo em cada ponto do dispositivo*. Assim, C é igual ao dobro da concentração (n ou p) calculada em $L/2$.

A recombinação é igual à geração quando a fotocorrente é nula, ou seja, quando $V_a = V_o$. Neste caso, as concentrações não dependem de x , ou em outras palavras, n igual à p em toda a extensão do dispositivo para campo nulo e, além disso, o produto np é constante. Ao substituir os valores de ϕ , β e k no termo da raiz em D_1 e D_2 , $(\beta^2 - 4\phi k)$, vemos que ele é proporcional a $(1-P)\gamma C^2 - 4GP$. Com C calculado para $n = p$, resulta que o termo da raiz de D_1 e D_2 é nulo quando $V_a = V_o$. Para tensões menores que V_o , C diminui devido ao fato de que as cargas dentro do dispositivo diminuirão quando o campo aumenta, resultando em $\beta^2 - 4\phi k \leq 0$ para $V_a \leq V_o$. Com A sendo definido como $-(\beta^2 - 4\phi k)$, e $\sqrt{A} x/2 \ll 1$ para $x \in [0, L]$, as Equações 30a e 30b (ver apêndice D) são reescritas como seguem:

$$n(x) = \frac{2GPx}{2\mu F + (1-P)\gamma Cx}, \quad (31a)$$

$$p(x) = \frac{2GP(L-x)}{2\mu F + (1-P)\gamma C(L-x)}. \quad (31b)$$

As Equações 31a e 31b mostram que a concentração de portadores envolve três efeitos: geração (GP), extração (μF) e recombinação (γ), onde GP , μF e γ servem para representar os

respectivos efeitos. Esses três processos estão naturalmente inseridos no cálculo de n e p , pois a concentração de carga obedece a equação de continuidade, ou seja, o que é gerado ou é perdido por recombinação ou é extraído. A aproximação $\sqrt{A} x/2 \ll 1$ depende dos parâmetros; G , P , μ , L , F e C . Por exemplo, para $G = 3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, $P = 0,8$, $F = 0,6/L$ e $L = 250 \text{ nm}$ (ver apêndice D). O termo $\sqrt{A} L/2$ está entre 0,07 e 0,23 para valores de mobilidade compreendidos entre $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Neste exemplo, quanto maior o valor de μ melhor será esta aproximação.

Toda as etapas matemáticas descritas nesta seção são úteis para obtenção de uma expressão analítica de fotocorrente. Ela é determinada pela soma da corrente de elétrons com a corrente de buracos fotogerados, considerando apenas os termos de arraste, uma vez que não se está considerando a difusão. Ou seja, $J_{ph} = q\mu F n + q\mu F p = 2q\mu F C$, sendo dada como segue:

$$J_{ph} = \frac{2q(\mu F)^2 \left[\sqrt{1 + \frac{GPL^2(1-P)\gamma}{(\mu F)^2}} - 1 \right]}{L(1-P)\gamma}, \quad (32)$$

onde a constante C é dada por $2n(L/2)$. No limite de campo altos, J_{ph} tende a $qGPL$. Esse valor de corrente é a corrente de saturação, J_{sat} , e indica que todos os portadores fotogerados foram extraídos do dispositivo. Já no limite de campo baixos (próximos do V_o) J_{ph} tende a $q\mu F \times \sqrt{\frac{4GP}{(1-P)\gamma}}$. Estes dois limites de validade (saturação e linear com campo) são esperados e corroboram com os resultados encontrados na literatura.^{71,76} Embora P dependa do campo no modelo, ele permanece finito e nestas expansões foi considerado ser independente do campo elétrico. A constante C pode, evidentemente, ser entendida como o valor médio de $n(x) + p(x)$ ao longo do dispositivo. O fato desta soma não depender da posição, significa que a carga total dentro do dispositivo é nula, tendo como resultado a ausência de efeitos de carga espacial. Em regime de campo alto, onde a recombinação é pequena, a soma das concentrações tende a ser dado por $2n(L/2)$ e, além disso, a ser constante em toda a extensão do dispositivo.

4.5 Comparação de resultados analíticos com numéricos

Na Figura 4.5 mostramos a comparação de curvas de concentração obtidas por simulação numérica e pelo modelo analítico usando as Equações 31a e 31b para mobilidade de portadores iguais.

Figura 4.5 - Comparação das concentrações obtidas por simulação numérica e pelo modelo analítico para o caso $\mu_n = \mu_p$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 4.5(a) mostra o perfil de carga na condição de curto circuito. Nela percebe-se que as curvas obtidas por simulação numérica são próximas às obtidas a partir do nosso modelo, pelo menos na região central. Por outro lado, nas Figuras 4.5(b) e 4.5(c), as curvas obtidas numericamente começam a se sobre as do modelo. Isto deve-se ao fato de que, em 0,5 V, os efeitos de injeção de cargas incluídos na simulação começam a surgir, enquanto que, no nosso modelo, as cargas podem ser apenas extraídas e não injetadas. Além disso, outra causa pode ser a redução do campo com o aumento da tensão aplicada, uma vez que esta redução é acompanhada pelo aumento da corrente de difusão que não está inclusa no nosso modelo. Na Figura 4.6 são mostradas curvas da soma $n(x) + p(x)$ obtidas numericamente com os mesmos parâmetros da Figura 4.5.

Figura 4.6 - Soma das concentrações (n e p) obtidos por simulação numérica para várias tensões V_a e $\mu_n = \mu_p$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como se observa na Figura 4.6, a região em que $n(x) + p(x)$ é constante, cresce com a intensidade do campo elétrico. O intervalo de voltagem compreende a região entre o curto circuito (SC) e regiões próximos do V_{oc} que, na nossa simulação foi da ordem de 0,6 V. A curva J_L e os demais parâmetros se encontram no apêndice C. Nesta simulação usamos uma espessura de 250 nm e uma probabilidade de dissociação fixa de 0,9. A Figura 4.6 mostra também que, mesmo próximo do V_{oc} , é possível visualizar uma região onde pode-se definir C e, conforme mencionado anteriormente, esta região aumenta com o aumento do campo. Evidentemente, é natural que esta região dependa de todos os parâmetros envolvidos nas simulações, tanto numérica quanto analítica, os quais não necessariamente representaram valores realísticos, mas servirão como um guia para o entendimento dos processos no interior do dispositivo.

5 MEDIDAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo apresentamos a caracterização elétrica de dispositivos ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca-Al fabricados em nosso laboratório, como descrito no capítulo 3. Os dispositivos apresentaram valores de eficiência (PCE) próximos aos encontrados na literatura.⁸³ Conseguimos também uma boa reprodutibilidade das curvas J-V dos dispositivos, tanto no escuro quanto sob iluminação. As medidas foram realizadas em diferentes temperaturas e em diferentes intensidades de iluminação. Também apresentamos medidas de tempo de vida extraído de curvas de TPV (ver seção 3.2).

5.1 Medidas de corrente por tensão (J-V)

5.1.1 Medidas no escuro a diferentes temperaturas

A Figura 5.1 apresenta um conjunto de medidas de J-V no escuro, J_D , realizadas na faixa de temperatura entre 140 K e 300 K em um dispositivo nomeado OPV-1.

Figura 5.1 - Medidas J-V no escuro obtidas em diferentes temperaturas em escala monolog. No destaque são mostradas as curvas em escala linear.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se que a resposta típica vista na Figura 5.1 foi de um bom dispositivo retificador, sobretudo em temperaturas mais elevadas. Em $T = 140$ K, a corrente vale 6×10^{-4} mA cm⁻² quando a tensão aplicada é de -2,0 V, e a corrente direta foi de aproximadamente 0,6 mA cm⁻² para $V_a = 2,0$ V, ou seja, um fator de retificação igual a 1000. Para 300 K, a corrente vale 10^{-3} mA cm⁻² em -2,0 V e 400 mA cm⁻² em 2,0 V. Isto resulta em um fator de retificação

de aproximadamente 400.000. Porém, observa-se que o fator de retificação tende a estacionar para temperaturas mais altas.

5.1.2 Medidas sob iluminação em diferentes temperaturas

Com o mesmo dispositivo, OPV-1, realizamos as medidas J-V sob iluminação, também no mesmo intervalo de temperatura. As medidas são mostradas na Figura 5.2 em escalas monolog e linear. Na escala monolog pode-se determinar com precisão os valores da voltagem de circuito aberto (V_{oc}) e da corrente de curto circuito (J_{sc}).

Figura 5.2 - Densidade de corrente das medidas sob iluminação, J_L , para 1 sol em diferentes em escala monolog (a) e em escala linear (b).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na região de -2,0 V até próximo de V_{oc} , mostrada na Figura 5.2(a), a densidade de corrente, J_L , é, em geral, pelo menos quatro ordens de grandeza maior que a corrente no escuro (ver Figura 5.1), para todas as temperaturas. Isto faz com que nesta região a corrente total seja dominada pela corrente fotogerada. Além disso, a corrente tende a um valor constante à medida que V_a cresce no sentido negativo, indicando que todas as cargas fotogeradas são extraídas do dispositivo quando se atinge um alto campo no sentido reverso. Essa corrente é denominada de corrente de saturação J_{sat} (seção 4.5). Para $V_a > V_{oc}$ (sentido direto), o comportamento da corrente aproxima-se à corrente no escuro à medida que a tensão aumenta. A Figura 5.2(b) mostra as mesmas curvas de corrente na escala linear. Dessas curvas, pode-se extrair, para todas as temperaturas, os parâmetros característicos da célula: J_{sc} , V_{oc} , fator de preenchimento (FF), e eficiência (PCE) que são mostrados na Figura 5.3.

Figura 5.3 – Parâmetros de caracterização da célula; J_{sc} (■), V_{oc} (■), FF (■) e PCE (■) em função da temperatura. Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se pela Figura 5.3 que a corrente de curto-circuito e o fator de preenchimento diminuem consideravelmente com a diminuição da temperatura, enquanto que a voltagem de circuito aberto decai lentamente para temperaturas mais altas. J_{sc} cresce com a temperatura e tende à saturação a partir de 300 K. Em 100 K, J_{sc} vale 2,0 mA cm⁻², enquanto que em 300 K, vale 9,7 mA cm⁻², ou seja, aumento quase 5 vezes. Entre 180 K e 280 K, J_{sc} tem um comportamento aproximadamente linear com T. O potencial de circuito aberto, V_{oc} , por outro lado, diminui quase linearmente com T. O fator de preenchimento cresce também linearmente com a temperatura, seguindo a tendência da corrente de curto-circuito. A variação da eficiência (PCE) com a temperatura mostra que a corrente de curto-circuito é o fator que mais a influencia. Este comportamento em células compostas por P3HT:PC₆₁BM é observado em outros trabalhos na literatura.^{25,71,84} A alteração de J_{sc} é, provavelmente, relacionada à variação da mobilidade dos portadores. Além disso, de acordo com o modelo de Onsager-Braun³⁸, a dependência da probabilidade de dissociação dos estados de transferência de carga (CTs) com a temperatura pode também ser responsável pela alteração em J_{sc} , ou seja, a concentração de portadores livres gerados pela luz pode aumentar com a dissociação do CTs.

O potencial de circuito aberto depende de muitos fatores: potencial interno V_{bi} , energia E_{eff} , intensidade da luz, processos de recombinação, etc.⁸⁵⁻⁸⁹ Como mostrado por outros trabalhos, V_{bi} apresenta um ligeiro aumento com a temperatura diminui. A recombinação, por via de μ e de γ , é também muito afetada pela temperatura,⁹⁰ como mostraremos no capítulo 6.

Estas alterações em V_{bi} e nos processos de recombinação são, possivelmente, as principais razões para o comportamento de V_{oc} observado na Figura 5.3. O comportamento de V_{oc} pode também ser analisado a partir da relação⁹¹ $qV_{oc} \propto E_{geff} - K_B T \ln(np)$, baseada na ideia de que na condição de circuito aberto, a geração é igual à recombinação.^{86,89} Esta relação prevê que qV_{oc} tende à energia E_{geff} quando T tende a zero.⁸⁵⁻⁸⁶ No entanto, alguns trabalhos mais recentes têm sugerido a ideia na qual o V_{oc} tende à energia do estado CTs quando T vai a zero.^{22,92} Além disso, o crescimento de $\ln(np)$, ou em outras palavras, o crescimento da recombinação, reduz o potencial de circuito. Ou seja, a recombinação limita tanto a fotocorrente quanto o potencial de circuito aberto.

A partir das curvas de J_L , pode-se avaliar a variação das resistências série e paralelo em função da temperatura seguindo o modelo de circuitos (ver seção 2.1, Equação 4). Na Figura 5.4 mostramos como a resistência série, R_s , varia com T para os casos no escuro e sob iluminação de 1 sol. O valor de R_s foi obtido por meio de ajustes usando a equação apresentada no capítulo 2 (Equação 4), onde usamos um fator de idealidade igual a 1.

Figura 5.4 - Resistência série em função da temperatura, no escuro (▼) e sob iluminação (▲).
Fonte: Elaborada pelo autor.

A diminuição da resistência série à medida que T aumenta, tanto no escuro como sob iluminação, pode ser explicada pelo provável aumento da condutividade elétrica da camada ativa, já que os mecanismos de *hopping*, que governam o processo de condução, são ativado termicamente, seja segundo Arrhenius ou ao modelo GDM (*Gaussian Disorder Model*).^{33,40} No escuro deve também contribuir a injeção de portadores pelo modelo de Schottky-Richardson, o que explica o porquê de a diferença entre as duas resistências torna-se menor à medida que a temperatura aumenta. A diminuição de R_s explica, de certa forma, o aumento da corrente de curto observado Figura 5.3.

5.1.3 Medidas em diferentes intensidades de iluminação

Na sequência apresentamos as medidas de J-V sob diferentes intensidades de iluminação (de 0,1 a 1 sol) realizadas a 300 K. Os resultados mostram que há um aumento considerável da corrente J_{sc} e um ligeiro aumento da tensão V_{oc} com a iluminação.

Figura 5.5 - Densidade de corrente, J_L , para diferentes intensidades em 300 K.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 5.5 observa-se um crescimento de J_L com a intensidade de luz. Neste caso, quanto maior a intensidade da luz incidente maior a corrente do dispositivo. Isto indica que há um aumento da fotogeração. A Figura 5.6 mostra os efeitos da variação de intensidade, I_o , sobre J_{sc} , V_{oc} , FF e do PCE.

Figura 5.6 - Parâmetros de caracterização em 300 K; J_{sc} (■), V_{oc} (■), FF (■) e PCE (■) em função da intensidade.
Fonte: Elaborada pelo autor.

A corrente de curto aumenta na mesma proporção que I_o , ou seja, fica dez vezes maior. Este comportamento de J_{sc} era até recentemente considerado uma característica associada à recombinação de portadores obedecendo cinética de primeira ordem, mas muitos trabalhos têm apontado que a linearidade observada de J_{sc} com I_o pode ser efeito da ausência de recombinação bimolecular na condição de curto.^{39,94} O potencial de circuito aberto apresenta dois comportamentos bem definidos. Em baixa intensidades, até 40 mW cm^{-2} , há um crescimento acentuado aparentemente linear; e, acima desse valor, o aumento é também linear, porém, com uma taxa de crescimento menor. O comportamento de V_{oc} com I_o pode também evidenciar qual é a cinética de recombinação envolvida.^{19,95-96} O fator de preenchimento decresce linearmente com a intensidade luminosa, de 0,645 a 0,615, mas tende a estacionar para intensidades altas. Por fim, a curva de PCE com a intensidade mostra-se semelhante àquela de J_{sc} , ou seja, a eficiência é dominada pela corrente de curto.

5.1.4 Curvas de fotocorrente

A partir das curvas apresentadas na Figura 5.1 (no escuro) e Figura 5.2 (sob iluminação) obtemos as curvas de fotocorrente ($J_{ph} = J_L - J_D$) para o dispositivo OPV-1 sob iluminação de 1 sol em função da temperatura mostradas a seguir.

Figura 5.7 - Fotocorrente em 1 sol para várias temperaturas (a). J_D , (■) J_L (●) e J_{ph} (◆) em 300 K (b).
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 5.7(a) é possível ver as semelhanças de J_{ph} com J_L nos terceiro e quarto quadrantes. J_{ph} aumenta com a temperatura e $J_{ph}(0)$, onde o potencial aplicado é nulo, aumenta de forma considerável com a temperatura. Por outro lado, a voltagem V_o , definida como aquela em que J_{ph} é nula, sofre pequena variação. A Figura 5.7(b) mostra J_{ph} em 300 K na escala monolog onde, por comparação, apresentamos também as curvas J_D e J_L . Como se pode

observar, J_L é praticamente determinada por J_{ph} para tensões menores que V_{oc} , uma vez que a corrente no escuro pode ser considerada desprezível nessa região. Para $V_a > V_{oc}$, J_L começa a ser dominada por J_D como já havia sido observado na seção anterior. Este comportamento da fotocorrente indica que ela apresenta uma dependência com a tensão aplicada. Isto ocorre devido a uma possível dependência da geração e recombinação de cargas fotogeradas com o campo elétrico efetivo dentro do material. Na Figura 5.7(b) destacamos a região em que se obtém os valores de V_o e de V_{oc} .

Ao contrário da corrente sob iluminação que satura em apenas um sentido do campo elétrico, a fotocorrente tende à saturação quando o potencial aplicado cresce nos dois sentidos. De fato, verifica-se que J_{ph} apresenta uma certa simetria em torno de um potencial próximo de V_o .^{97,98} A saturação da fotocorrente nos dois sentidos é um fenômeno de certa forma esperado, pois isto indica que todas as cargas foram extraídas do dispositivo quando a intensidade do campo cresce. Na Figura 5.8 apresentamos o conjunto de curvas de fotocorrente para várias intensidades realizadas à temperatura ambiente.

Figura 5.8 - Fotocorrente sob várias intensidades de iluminação em 300 K.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 5.8, novamente nota-se que J_{ph} se assemelha às curvas de J_L em função da intensidade. A corrente registrada quando a tensão é nula, $J_{ph}(0)$, pode ser chamada de J_{sc} uma vez que a corrente no escuro é desprezível. Nas Figuras 5.9(a) e 5.9(b) são apresentados o comportamento de $J_{ph}(0)$ em função da T e I_o e na Figura 5.9(c) e de V_o em função de I_o .

Figura 5.9 - $J_{ph}(0)$ em função de T para 1 sol (■) (a) e de I_o para 300K (■) (b). V_o para 1 sol (■) em função de Temperatura (c).

Fonte: Elaborada pelo autor.

As Figuras 5.9(a) e 5.9(b) mostram que J_{ph} para tensão nula tem o mesmo comportamento de J_{sc} (ver Figuras 5.3 e 5.6), o qual é o resultado do domínio da corrente fotogerada sobre a corrente no escuro nos terceiro e quarto quadrantes. O potencial V_o diminui com o aumento da temperatura semelhante ao V_{oc} , mas a diminuição V_o é acentuada acima de 270 K. Sob várias intensidades, V_o praticamente não muda, ficando em torno de 0,68 V.

5.2 Medidas transientes realizadas em atmosfera de nitrogênio

Em um dispositivo fotovoltaico denominado de OPV-2, realizamos uma série de medidas de transiente de fotovoltagem seguindo procedimentos descritos no capítulo 3. Essas medidas foram obtidas na faixa de temperatura entre 150 K a 300 K e com intensidades de iluminação variando de 0,1 sol a 1 sol. A Figura 5.10 mostra os resultados em 300 K.

Figura 5.10 - Medidas de transiente de fotovoltagem de 0,1 sol a 1 sol em 300 K (a). ΔV_{in} (■) em função de I_o (b). Fonte: Elaborada pelo autor.

Da Figura 5.10(a) observa-se que a amplitude inicial de ΔV_{in} diminui com o aumento da intensidade da luz do pulso de excitação. Este comportamento é melhor visualizado na Figura 5.10(b), onde é mostrado a variação de tensão inicial, ΔV_{in} em função da intensidade. Essa diminuição foi detectada para todas as outras temperaturas. Conforme descrito no capítulo 3, o decaimento de ΔV serve para determinar o tempo de vida dos portadores de carga fotogerados em considerando que, o ajuste das curvas de $\Delta V(t)$ versus t pode ser feito com um único decaimento exponencial. Supondo que é obedecida a relação $\Delta V(t) = \Delta V_{in} \exp(-t/\tau)$, dada a partir da equação 17 (Capítulo 3), podemos usá-la para extrair diretamente o tempo de vida dos portadores, τ . Na Figura 5.11(a) são mostradas as curvas de TPV ajustadas com equação 17. A Figura 5.11(b) mostra então a dependência do tempo de vida, τ , obtido destes ajustes.

Figura 5.11 - Curvas de TPV (—) para intensidade de 1 sol ajustadas (—) com Equação 17. O Tempo de vida, τ , em função da intensidade (b), onde τ é destacado em escala linear com a intensidade.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Desses ajustes, observa-se que τ decresce com o aumento da temperatura, porém essa diminuição é maior na faixa de intensidades menores. Além disso, o tempo de vida diminui com o aumento da intensidade para toda a faixa de temperatura testada, indicando que τ tem alguma dependência com a concentração de portadores. Do ponto de vista da cinética de recombinação de segunda ordem, o tempo de vida é interpretado como $(\gamma p)^{-1}$, ou $(\gamma n)^{-1}$, e pode ter alguma relação o resultado na Figura 5.11(b), uma vez que a concentração é esperada crescer com a intensidade. Em outras palavras, o comportamento de τ mostrado na Figura 5.11 pode sugerir algum mecanismo de recombinação bimolecular, como descrito por outros autores em dispositivos semelhantes aos nossos.^{25,71,90} Em sendo válida esta interpretação, τ parece ter menos influência da concentração à medida que a temperatura aumenta. Como o comportamento de τ com I_o é do tipo $\tau \propto I_o^{-s}$, $s > 0$, o resultado da Figura 5.11(b) mostra que s é menor para temperaturas mais altas. Esta dependência de τ com I_o , surge da relação do tempo de vida com a cinética de recombinação, como será mostrado no capítulo 6.

5.3 Conclusão

Neste capítulo foram descritas características do comportamento elétrico dos dispositivos fotovoltaicos fabricados em nosso laboratório quando submetidos, tanto à variação de temperatura quanto à variação de intensidade. Os resultados estão de acordo com o que vem observado na literatura para células semelhantes às nossas. As curvas de fotocorrente exibem características, de maneira que J_{ph} domina o comportamento das células no terceiro e no quarto quadrantes do plano J-V, principalmente para intensidades próximas de 1 sol e na região de curto circuito. Isto é resultado da pouca influência da corrente J_D sob estas condições e, com isso, a corrente de curto pôde ser considerada como sendo apenas devida à fotocorrente. O potencial V_o , por outro lado, apresenta características que se assemelham às do potencial de circuito aberto quando se varia a temperatura. Porém, quando a célula é submetida à várias intensidades de iluminação, o potencial V_o praticamente não varia dentro da faixa de intensidade entre 0,5 sol e 1 sol. As medidas de transiente de fotovoltagem mostraram que o tempo de vida dos portadores aumenta tanto com a redução da temperatura quanto com a redução da intensidade da luz branca. Para uma boa célula, o tempo de vida dos portadores deve ser suficiente para que os portadores fotogerados sejam extraídos do dispositivo. Então, o aumento de I_o , embora aumente a fotocorrente, pode não ser benéfico para a extração de portadores. Os resultados mostrados neste capítulo são, naturalmente, bastante influenciados pela mobilidade dos portadores, parâmetro fundamental para a compreensão destes eventos em BHJs.

6 APLICAÇÃO DO MODELO ANALÍTICO

No capítulo 4 apresentamos o desenvolvimento da Equação 32 capaz de descrever a fotocorrente. Esta equação levou em consideração um mecanismo de recombinação com cinética de segunda ordem e a aproximação de que o campo é uniforme ao longo da camada ativa. Foi assumida também a igualdade de valores para as mobilidades dos portadores positivos e negativos. A Equação foi aplicada por meio de ajustes das curvas de fotocorrente mostradas no capítulo 5, e os resultados são aqui apresentados e analisados. Todos os ajustes limitam-se à região do quarto quadrante, visto que é nesse quadrante que se extraem todos os parâmetros de uma célula solar. Serão analisados e discutidos o comportamento fotovoltaico dos dispositivos, particularmente de transporte eletrônico. Também usaremos medidas transientes como auxílio para nossas análises. Todos os ajustes apresentados foram feitos com o *software* Origin 9.0.

6.1 Ajustes de curvas de fotocorrente

Na Figura 6.1 são mostrados os ajustes realizados com a Equação 32 sobre o conjunto de medidas de fotocorrente entre 140 K e 300 K (Figura 5.7(a)).

Figura 6.1 - Curvas J_{ph} para várias temperaturas sob 1 sol ajustadas (—) com a Equação 32.
Fonte: Elaborada pelo autor.

O primeiro passo para a nossa análise foi o de extrair o valor da taxa de geração de CTs , G , a partir da corrente de saturação, J_{sat} , obtida pelo valor de fotocorrente em $-2V$ (Figura 5.2(a)). O valor exato de J_{sat} , é atingido somente para altos valores de tensão no regime negativo, mas no nosso caso, estamos considerando que o regime de saturação já é praticamente atingido em $-2V$, pelo menos em 300 K. Para isso, consideramos que a probabilidade de dissociação do CTs , P , independe do campo elétrico e depende apenas da temperatura.^{25,98-100}

Para 300 K, usamos P fixo em 0,82. Assim, com J_{sat} igual a 100 mA cm^{-2} , a taxa G correspondente vale $3,0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ o que é próximo de outros obtidos na literatura para o sistema formado por P3HT:PC₆₁BM.^{25,71} Os parâmetros usados para os ajustes foram a probabilidade de dissociação P e a razão μ^2/γ , como se pode observar diretamente da Equação 32. A evolução destes parâmetros com a temperatura é mostrada nas Figuras 6.2(a) e 6.2(b), respectivamente.

Figura 6.2 - Probabilidade de dissociação (■) (a). Parâmetro μ^2/γ (■) (b). Ambos os parâmetros foram obtidos dos ajustes das curvas mostradas na Figura 6.1.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 6.2(a) mostra que a probabilidade P aumenta com a temperatura, tendendo a estabilizar-se em torno de 0,82 para temperaturas acima de 280 K. Este comportamento de P é de certa forma esperado, uma vez que a dissociação dos CTs e a consequente geração de portadores tendem a crescer com a temperatura. Na perspectiva da teoria de Onsager-Braun, o raio de Coulomb (Equação 5) aumenta com o aumento de T e, consequentemente, aumenta a probabilidade de dissociação dos CTs. Embora alguns autores detectaram uma fraca dependência da eficiência de dissociação com a temperatura¹⁰¹, é plausível explicar a redução de P com T através da redução da mobilidade quando se reduz a temperatura.

A Figura 6.2(b) mostra o comportamento da grandeza μ^2/γ em função da temperatura. De acordo com a Equação 14, o coeficiente de recombinação para mobilidades iguais é igual a $2fq\mu/\epsilon\epsilon_0$, onde f é o fator de redução. Então, espera-se a relação μ^2/γ seja proporcional a μ/f . Na Figura 6.3 (a) mostramos o gráfico de μ^2/γ versus $1/T$, de onde se calcula a energia de ativação, uma vez que a curva se mostra compatível com o comportamento Arrhenius. No entanto, os dados também são ajustados pela curva μ^2/γ versus $1/T^2$ como mostrado na Figura 6.3(b), gerada pelo modelo GDM do qual se extrai a largura σ da distribuição gaussiana da densidade de

estados. Os ajustes foram feitos a partir das Equações 8 e 9 com os gráficos em escala monolog, respectivamente.

Figura 6.3 - Parâmetro μ^2/γ em função do inverso de T (a) e do inverso de T² (b). As curvas foram ajustadas (—) com Equação 8 e 9, respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como observado na Figura 6.3(a), o parâmetro μ^2/γ apresenta uma energia de ativação (Δ) de 107 meV que deve corresponder à energia de ativação para μ , caso o fator de redução não dependa da temperatura. Este valor de Δ está dentro das faixas de valores encontrados por outros trabalhos para este tipo de célula, entre 65 meV e 160 meV.^{41,71,102} Na Figura 6.3(b) observa-se que o comportamento de μ^2/γ também pode ser descrito pelo modelo GDM em uma certa faixa de temperatura¹⁰³, particularmente de 300 K a 160 K. O ajuste resultou em uma desordem energética, σ , de 47 meV, que assim como a energia de ativação, está dentro de valores encontrados na literatura (50 meV - 60 meV).^{71,102,103}

Diversos trabalhos apontam que o fator de redução esteja entre 10^{-2} e 10^{-3} para o P3HT:PC₆₁BM (1:1) em 300 K.^{46,47} Estes valores de f usados em nossos ajustes (Figura 6.3) resultam em valores de mobilidades de $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Como a mobilidade “efetiva” definida pela raiz quadrada do produto $\mu_n \mu_p$ é cerca de $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, resulta que estamos usando um valor de μ uma ordem de grandeza menor do que o esperado para o sistema P3HT:PC₆₁BM(1:1). Esta discrepância é, possivelmente, devida à ausência dos fatores P e $(1-P)$ nos métodos de obtenção de γ registrados na literatura.⁶⁶ Os resultados destes ajustes nos permitem acreditar que a equação por nós deduzida é um tratamento válido na análise das células solares do tipo BHJ.

Em um trabalho realizado por Deibel e colaboradores¹⁰⁴ foi mostrado por meio de medidas de foto-CELIV e simulações numéricas que f reduz com o aumento da temperatura.

Recentemente, Burke et. al.⁹² e Y. Liu e colaboradores¹⁰⁵ também previram a redução de f com o aumento de T com uma consequente redução da recombinação em relação ao de Langevin. Y. Liu atribuiu este comportamento foi atribuído a um equilíbrio estatístico entre a população de CTs e a das cargas livres. Dentro dessa perspectiva, é esperado que Δ e σ calculados dos nossos resultados (Figura 6.3) estejam superestimados, pois o aumento da mobilidade é afetado negativamente pelo decréscimo de f quando há um aumento de T . No entanto, devido ao desconhecimento que persiste sobre o fator de redução, não se pode avançar muito sobre essas conclusões.

Nos ajustes usando o modelo analítico, não foi considerado nenhum efeito do campo elétrico e da concentração de carga sobre a mobilidade. Dentro da região do quarto quadrante, o campo elétrico atinge o valor máximo no curto circuito onde podemos considerá-lo como sendo dado por $0,6 V/L$, resultando em campo abaixo de $10^5 V cm^{-1}$, o qual é o valor limite para que possamos assegurar que a mobilidade independe do campo elétrico, em considerando-se o efeito Poole-Frenkel.¹⁰⁶ Com relação à dependência de μ com a concentração de carga, foi mostrado por alguns autores^{42,107,108} que para o P3HT não há dependência da mobilidade com a densidade de portadores para concentrações inferiores a $10^{17} cm^{-3}$. Além disso, é bastante razoável supor uma fraca dependência da mobilidade do elétron com o campo elétrico no PCBM. Medidas de transiente de fotovoltagem em nossos dispositivos, apresentadas mais adiante, mostram que a carga acumulada na condição de circuito aberto é de, aproximadamente, $3,5 \times 10^{16} cm^{-3}$ para 1 Sol. Esta densidade de carga deve diminuir à medida que o campo interno aumenta ($V_a < V_{oc}$) garantindo a aproximação de μ ser independente da concentração de cargas.

6.2 Estudo da dependência de J_{sc} com a intensidade

Da equação para J_{ph} (Equação 32), podemos extrair a razão entre o quadrado da mobilidade pelo coeficiente de recombinação, que fica da seguinte forma:

$$\frac{\mu^2}{\gamma} = \frac{J_{ph}^2 L (1-P)}{4qF^2 (J_{sat} - J_{ph})}. \quad (33)$$

Esta equação permite explorar efeitos da intensidade da luz sobre J_{ph} , e pode ser usada para encontrar a corrente de saturação ou V_o , uma vez que estamos na situação em que a mobilidade e o coeficiente de recombinação são grandezas que não variam com o campo elétrico. Se J_{sc} for bem menor que J_{sat} , a Equação 33 leva a que $J_{sc} = q\mu F \times \sqrt{\frac{4GP}{(1-P)\gamma}}$ a qual já foi obtida para o caso em que um campo elétrico é bem pequeno (capítulo 4). Fazendo uma

comparação da equação 33 com a Equação 32, vemos que as concentrações (n e p) são proporcionais a $G^{0,5}$ e, consequentemente, a $I_o^{0,5}$ quando $J_{sc} \ll J_{sat}$. É comprovado por inúmeros trabalhos que J_{sc} é proporcional a I_o^α , onde $0.5 < \alpha < 1$.^{19,44,93-95}

A Figura 6.4 mostra o comportamento de J_{sc} com I_o em várias temperaturas em um dispositivo denominado de OPV-3.

Figura 6.4 - Corrente de curto circuito em função da intensidade para várias temperaturas. O expoente α foi obtido por meio do ajuste (—) usando a relação $J_{sc} \propto I_o^\alpha$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores de α obtidos em nossos experimentos variam de 0,79 a 1,00 no intervalo de temperatura entre 100 K e 300 K, como mostrado na Figura 6.4. O valor de α é um indicativo da ordem da cinética de recombinação.^{19,44,94} Quando α é próximo de 1, a cinética seria de primeira ordem, enquanto que a cinética de segunda ordem seria para $\alpha = 0,5$. No entanto, em trabalho sobre perda por recombinação em células solares orgânicas, L. Liu et al.⁹⁴ mostraram que α , mesmo para cinética de segunda ordem, tende ao valor 1 quando o fator de redução fica abaixo de 10^{-2} . Em nosso caso não chegamos ao valor de α igual 0,5 provavelmente pelo fato de que a aproximação $J_{sc} \ll J_{sat}$ não foi atingida. No entanto, ficou mostrado experimentalmente que α diminui à medida que a temperatura é reduzida. Este comportamento de α com a temperatura pode ser atribuído aos efeitos de recombinação, uma vez que a taxa de extração é menor para temperaturas mais baixas. Por outro lado, o caso em $\alpha = 1$ significa que J_{sc} é proporcional a I_o , o que leva a três possíveis interpretações: (i) o processo envolve recombinação de primeira ordem,^{19,25,109} (ii) poderia ser de segunda ordem com $f < 10^{-2}$ ou (iii) a taxa de extração domina sobre a recombinação.^{93,110}

A corrente de curto circuito, J_{sc} , é um pouco menor que a corrente de saturação, J_{sat} , principalmente em altas temperaturas. Isto é causado, a princípio, pela presença da recombinação. De acordo com o modelo, para intensidade altas, onde G é dominante, espera-

se que J_{sc} tenda a ser proporcional a $I_o^{0,5}$ da mesma forma que quando o campo é pequeno. Em outras palavras, o parâmetro α começa com valor 1 uma mudando para 0,5 com o aumento da intensidade como ser visto nas simulações mostradas na Figura 6.5.

Figura 6.5 - Curvas simuladas de J_{ph} em função da intensidade (até ≈ 3 sóis). A espessura usada e mobilidade são estudado 250 nm e $1,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Por comparação, também é mostrada a curva simulada de J_{sat} (—).

Fonte: Elaborada pelo autor.

A curva de J_{ph} calculada através do modelo foi obtida para três diferentes valores de mobilidade. A relação entre G e I_o é linear, de modo que o valor usado para G em 1 Sol e P foram aqueles dados na seção 6.1 Os parâmetros μ , V_o e f foram de $1,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 0,6 V e 10^{-2} , respectivamente. Obviamente, estes parâmetros influenciam o aspecto da curva. É visível que, dentro de uma determinada faixa de intensidade, J_{ph} é proporcional à I_o , sendo aproximadamente igual à corrente de saturação. Porém, em regiões de intensidade maior que 1 sol, J_{ph} tende a depender de maneira sublinear com I_o . Em geral, o coeficiente α mostra-se ser dependente da intensidade, sendo que esta dependência é muito afetada pela mobilidade. Ele diminui à medida que a intensidade aumenta, de forma que α tende a valores menores do que 1 quando a intensidade cresce.^{75,88} Isto é mais evidente pela diminuição da mobilidade, que reduz a extração e, com isso, favorece a recombinação de portadores.¹¹⁰ Para V_o igual a 0,6 V e V_a nulo, J_{ph} pode ser considerado como sendo o J_{sc} à temperatura ambiente. A Figura 6.5 mostra que $J_{ph} \approx J_{sat}$, é o único caso previsto pelo modelo em que J_{ph} é linear em I_o , caso este frequentemente observado em altas temperaturas. Em nossos resultados, este comportamento é visto não apenas na condição de curto circuito, mas também para a corrente no de ponto de máxima potência (ver apêndice E). Altos valores da corrente neste são obviamente obtidos ela é próxima da corrente de saturação, o que na temperatura ambiente indica um pequeno efeito

da recombinação e bons valores de fator de preenchimento ($\geq 0,6$). O caso em que α é menor do que 1 ocorre quando J_{sc} torna-se menor do que J_{sat} . Isto pode ser observado na maioria dos nossos resultados em baixas temperaturas, onde a mobilidade é pequena, portanto a extração é baixa, e, conseqüentemente, J_{sc} não é tão próximo da corrente da saturação. O caso α igual a 0,5 parece ser também a tendência para altas intensidades, como foi mostrado experimentalmente¹¹¹ e, também, por simulação numérica.^{45,94} No entanto, altos valores de I_o podem levar a um crescimento de μ com a concentração e, conseqüentemente, a mobilidade passa a ser afetada pela intensidade da luz incidente. Este efeito vai interferir no comportamento da curva J-V, pois ao mesmo que favorece a extração, também favorece a recombinação, de modo que o resultado poderá ser diferente daquele mostrado na Figura 6.5.

Os efeitos da intensidade sobre a fotocorrente mencionados acima têm forte influência da mobilidade e, assim sendo, pode-se dizer que eles são afetados pela recombinação por intermédio de γ . A recombinação está sempre presente no transporte eletrônico em sistemas orgânicos, e é um dos fatores limitantes da eficiência alcançadas pelas células orgânicas. O fator de preenchimento é importante para cálculo da eficiência e, como foi mostrado no capítulo 5, ele apresenta uma queda dentro de um certo intervalo de intensidade em 300 K. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que o potencial no ponto de máxima potência muda pouco com I_o e, principalmente, porque a corrente nesse ponto é proporcional à I_o (ver apêndice E). Estes dois fatores fazem com FF seja proporcional a V_{oc}^{-1} explicando o resultado mostrado na Figura 5.6, onde V_{oc} cresce com um comportamento linear com a intensidade no intervalo entre 0,4 e 1 Sol e FF varia aproximadamente de forma proporcional a I_o^{-1} . Esta queda do fator de preenchimento com a intensidade é resultado de um aumento da recombinação. Um caso interessante surge na hipótese de J_{ph} variar linearmente com a intensidade, mas mantendo valor inferior à corrente de saturação. Em tal caso, o modelo prevê uma dependência linear de μ^2/γ com a intensidade, como descrita pela Equação 33.

$$\frac{\mu^2}{\gamma} \propto \frac{I_o^{2\alpha}}{(A_1 I_o - A_2 I_o^\alpha)}, \quad (34)$$

onde A_1 e A_2 ($A_1 > A_2$) são constantes em I_o e dependem das magnitudes da corrente de saturação e de $J_{ph}(F)$, respectivamente. O caso $\alpha \approx 1$, equivale a $\mu^2/\gamma \propto I_o$. Ou seja, quando J_{sc} é linear com I_o , o coeficiente de recombinação ou o fator de redução deve variar inversamente com a intensidade. Disto segue que, para $J_{sc} \propto I_o$, o modelo prevê que a recombinação é desprezível. Caso esta situação venha a ocorrer, seria equivalente a dizer que a dependência de J_{sc} com a

intensidade seria sempre linear, não importando o quanto ela crescesse. Esta hipótese necessita de verificação, até porque contradiz a ideia de um aumento da recombinação com o aumento de I_o .

6.3 Estudo do coeficiente de recombinação em função da intensidade

O coeficiente de recombinação pode ser extraído das medidas de transiente de fotovoltagem e de fotocorrente como será descrito a seguir.⁶⁴⁻⁶⁶ Na Figura 6.6 mostramos medidas de TPV e TPC realizadas em um dispositivo denominado de OPV-4 em 300 K. Vale ressaltar que este dispositivo também foi submetido a medidas J-V, assim como os demais.

Figura 6.6 - Transiente de fotovoltagem (a). Transiente de fotocorrente (b). Estas medidas foram realizadas na faixa de intensidade de luz branca entre 0,1 sol e 1 sol.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 6.6(a) é mostrada a variação de voltagem devido às cargas fotogeradas pelo pulso de laser. À medida que a intensidade da luz branca diminui, ΔV_{in} aumenta, como já observado em outros dos nossos dispositivos (ver capítulo 5). A Figura 6.6(b) apresenta a variação de corrente ΔJ extraída das medidas de transiente de fotocorrente. Esta medida é realizada próximo à condição de curto circuito (ver capítulo 3). ΔJ não depende da intensidade da luz branca. O tempo de decaimento de ΔJ , que pode ser considerado como sendo o tempo de trânsito, varia pouco com I_o . Consequentemente, a carga extraída, representada pela área do gráfico, é praticamente independente de intensidade. Por tempo de trânsito, t_r , entende-se como o tempo necessário para extrair as cargas do dispositivo.¹¹² Este tempo foi obtido a partir de um ajuste exponencial das curvas de ΔJ . Considerando que na condição de curto circuito (SC), a distância média percorrida pelas cargas é de $L/2$, o tempo de trânsito é dado por $\frac{L^2}{2\mu V_{bi}}$, onde V_{bi}

é o potencial interno. Por este raciocínio, vemos que não é esperada uma variação do tempo de extração com a intensidade. Deduz-se também que para altos valores de campo elétrico, resultando em baixos valores de t_r , a extração é favorecida. Ou seja, o caminho de arraste médio percorrido pelas cargas é maior que a espessura do dispositivo garantindo eficiência à extração. Para um tempo de transito de $2,5 \mu\text{s}$ e $0,6 \text{ V}$ como o potencial interno⁹⁸ V_{bi} , a mobilidade é cerca de $2,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, o que é próximo dos valores obtidos na literatura para a mobilidade do buraco no P3HT.^{25,69,79,102,107} Na Figura 6.7 é mostrado τ extraído das curvas de TPV (Figura 6.6(a)). Este tempo apresentou uma dependência com a intensidade de modo que $\tau \propto I_o^{-s}$ com s próximo de 0,5 como também é mostrado no gráfico.

Figura 6.7 - Tempo de vida dos portadores em função da intensidade. Foi feito um ajuste (—) considerando a relação $\tau \propto I_o^{-s}$

Fonte: Elaborada pelo autor.

O resultado apresentado na Figura 6.7 mostra que τ diminui com o aumento da intensidade da luz branca. É interessante notar que τ é maior que o tempo de decaimento, t_r , obtido pelas medidas do TPC. Em 1 Sol, por exemplo, τ vale cerca de $6,1 \mu\text{s}$ enquanto que t_r vale cerca de $3 \mu\text{s}$. Esses dados mostram que nessa condição, apesar da extração prevalecer sobre a recombinação, o efeito da recombinação ainda influencia sobremaneira o processo de transporte. Por outro lado, à medida que se aproxima da condição de circuito aberto, espera-se que t_r aumente tornando-se maior que o tempo de vida. Este aumento de t_r deve-se à redução do campo elétrico que resulta em um tempo mais longo para extração dos portadores, deixando-os “vulneráveis” à recombinação. Essa análise fortalece a ideia de que o transporte de cargas é regulado por uma competição entre extração e recombinação de portadores.

Na condição SC, principalmente em altas temperaturas, o efeito da recombinação é menor, e próximo ao regime de saturação, a carga fotogerada pode ser considerada como aquela que é extraída. Isto corrobora com o fato de J_{sc} apresentar uma dependência linear I_o dentro da

faixa de intensidade testada, tal como foi o resultado obtido pela maioria dos nossos dispositivos, incluindo o estudado nesta seção. Com isso, podemos dizer que a carga fotogerada pelo laser nas medidas de TPC é aquela dada por ΔQ . A independência de ΔQ com I_o é mais uma evidência de que a recombinação pode ser desconsiderada pois caso tivesse efeitos significativos, deveria haver uma redução de ΔQ uma vez que a recombinação é deveria crescer com a intensidade. ΔQ ainda pode ser considerada ser independente do campo elétrico.⁵⁹ Estas aproximações bem como aquelas descritas no capítulo 3 são imprescindíveis à aplicação das técnicas de TPV e TPC. Além disso, estas técnicas são aplicáveis em meio a uma suposição de que há uma distribuição aproximadamente homogênea de cargas dentro do dispositivo. Desta forma, não temos informação sobre algum efeito local da recombinação, o que acaba sendo mais uma limitação destas medidas transientes.⁶⁶

Como mencionado no capítulo 3, a capacitância do dispositivo na condição de circuito aberto (OC) pode ser calculada conhecendo-se ΔQ e ΔV_{in} . Neste caso, ela depende de V_{oc} e, conseqüentemente, de I_o . Usando a Equação 18, a densidade de carga (n_{oc}) pode ser calculada. Na Figura 6.8 são mostrados os comportamentos de τ , n_{oc} em função do V_{oc} e também de τ em função de n_{oc} . Também foram feitos ajustes como mostrado em cada gráfico.

Figura 6.8 - Dependência de τ (●), e n_{oc} (●) com V_{oc} em (a) e (b), respectivamente. Relação de τ com n_{oc} (●) (c).

Os ajustes (—) foram feitos a partir de uma relação exponencial como explicitado em cada Figura.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O tempo de vida, τ , mostrado na Figura 6.8(a) segue a relação de decaimento exponencial, $\tau = \tau_o e^{(-\beta V_{oc})}$, onde β é o parâmetro empírico obtido deste ajuste.^{66,112} A concentração também tem uma dependência exponencial com V_{oc} , crescendo com o aumento do potencial de circuito aberto, tal como mostrado na Figura 6.8(b). A dependência de n_{oc} com V_{oc} obedece uma relação análoga a do tempo de vida e é dada por $n_{oc} = n_o e^{(-\rho V_{oc})}$, com ρ sendo o parâmetro empírico de ajuste.^{66,112} As cargas dos eletrodos não foram levadas em consideração, pois usando o valor da capacitância geométrica dado no capítulo 3, elas são cerca de uma ordem de grandeza menor do que o valor obtido para n_{oc} . Por meio destas duas relações exponenciais de τ e n_{oc} obtém-se a relação de τ com a concentração de portadores, $\tau = \tau_o \left(\frac{n_o}{n_{oc}}\right)^\lambda$, de tal modo que $\lambda = \beta/\rho$. Na Figura 6.8(c) é mostrada a dependência de τ com n_{oc} e o respectivo ajuste, que resultou em $\lambda \approx 1,22$. Para este ajuste, os parâmetros τ_o e β foram obtidos do ajuste na Figura 6.8(a) e os parâmetros n_o e ρ foram obtidos dos ajustes da Figura 6.8(b). Com $\beta \approx 14,4$ e $\rho \approx 11,8$, resulta em $\lambda \approx 1,22$ que é exatamente o obtido pelo ajuste.

A variação de carga Δn gerada pelo laser é proporcional à variação ΔV_{in} . Com isso, o decaimento temporal de Δn é aproximadamente τ . Com os valores de τ_o e n_o , γ pode ser calculado pela Equação 19 (capítulo 3). A partir de n_{oc} em função da intensidade, o coeficiente de recombinação é obtido em função de I_o . Nas Figuras 6.9(a) e 6.9(b) são mostrados n_{oc} e γ em função da intensidade da luz, respectivamente.

Figura 6.9 - Concentração de portadores (Δ) (a) e coeficiente de recombinação ($\blacktriangle$) (b) em função de I_o na condição OC. Foram feitos ajustes (—) para verificar a relação de n_{oc} e γ com I_o .

Fonte: Elaborada pelo autor.

A densidade de portadores mostrada na Figura 6.9(a) apresenta uma dependência com a intensidade do tipo $I_o^{0,5}$. Já γ apresenta uma fraca dependência com a intensidade como mostrado na Figura 6.9(b). Como mencionado no capítulo 4, a condição OC é aquela no qual a

geração é igual à recombinação, desprezando efeitos da corrente no escuro. Seguindo este raciocínio, γ pode ser estimado, a menos dos fatores P e $(1-P)$, que não são levados em conta nas medidas transientes. De acordo com a Figura 6.9(a), em 1 Sol, n e p valem $3,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Com G em 1 Sol dado na primeira seção deste capítulo, o valor de γ é $2,75 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, o qual é muito próximo daquele mostrado na Figura 6.9(b) para 1 Sol, $2,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Ainda na condição OC, (n e p) são teoricamente proporcionais a $I_o^{0,5}$ quando o único mecanismo de recombinação é de segunda ordem e γ é independente de I_o . De acordo com a Equação 33, isto deve resultar em λ igual a 1, pois γ também teria que ser independente da concentração. No entanto, o resultado da Figura 6.9(a) mostra que pode haver outros mecanismos de recombinação e que resultam em uma cinética de ordem mais alta (>2).¹¹³⁻¹¹⁵ Uma dependência muito fraca de γ com n para $n \propto I_o^{0,5}$ foi observada por Kniepert e colaboradores o que, a princípio, concorda com o fato de considerarmos uma independência do coeficiente de recombinação com a concentração.¹¹⁶ Na região do V_{oc} , J_{ph} é próximo de zero e de acordo com o modelo, leva ao resultado já mostrado, $J_{ph} \propto I_o^{0,5}$, com γ independente da intensidade da luz. No entanto, alguns dos nossos resultados mostram que J_{ph} e J_L são proporcionais a I_o no regime de campo baixo (ver apêndice F) o que contraria a previsão do nosso modelo. Isto é particularmente interessante em 100 K onde o valor de α , na condição SC, ou seja, para campo alto, está em torno de 0,79. Uma variação de α tendendo a 1 quando o campo diminui é, de certa forma, mais um indício da não validade do modelo neste regime.

A Figura 6.10 mostra medidas de foto-CELIV e CELIV de onde calculamos a mobilidade e, com isso, podemos obter o coeficiente γ usando nosso modelo, como será mostrado a seguir.

Figura 6.10 - Medida CELIV (—) (a) e medidas foto-CELIV para τ_{delay} de 20 μs (—), 25 μs (—) e 57 μs (—) (b). A medida CELIV foi feita com V_{offset} de -0,6 V e Amplitude de 0,2 V.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 6.10(a) é mostrada a medida CELIV cujas rampas tem um potencial V_{offset} de -0,6 V e Amplitude de 0,2 V. O tempo de duração de cada rampa é de 40 μ s e a taxa de crescimento da rampa, U , foi de 5,0 KV s⁻¹. Foram feitas várias medidas para outros valores de τ_{delay} e V_{offset} , mas as condições para aplicação da técnica são as mostradas na Figura 6.10. O V_{offset} é necessário para evitar a extração de cargas pelo potencial V_{bi} do dispositivo antes da aplicação da rampa e evitar injeção de cargas.⁶⁸ A Figura 6.10(b) mostra as curvas de foto-CELIV realizadas para diferentes valores de τ_{delay} . Quando τ_{delay} cresce, o tempo de máximo, t_{max} , é pouco alterado, enquanto que a corrente máxima decresce. Um t_{max} maior pode indicar que houve uma redução da mobilidade, enquanto que uma redução de ΔJ_{max} , pode indicar que as cargas foram provavelmente perdidas por recombinação. Como observado, as cargas são extraídas em maior quantidade durante a primeira rampa. Para a curva com menor τ_{delay} (maior ΔJ_{max}), o valor de cargas extraídas é de $2,2 \times 10^{15}$ cm⁻³ que é uma condição para não considerar efeitos de campo elétrico. Usando a Equação 18, calculamos a mobilidade para as curvas apresentadas na Figura 6.10(b), cujo valor obtido foi, em média, $2,5 \times 10^{-3}$ cm² V⁻¹s⁻¹, o qual é próximo da mobilidade do elétron no PCBM⁷⁹. Substituindo este valor de μ na Equação 33 e usando nas medidas J-V do dispositivo OPV-1 para 1 sol, por exemplo, obtém-se γ da ordem de 10⁻¹⁰ cm³ s⁻¹, o qual é de cerca de duas ordens de grandeza maior que o obtido pelas medidas transientes. Para obtermos um valor de γ compatível (da ordem de 10⁻¹² cm³ s⁻¹), necessitaríamos que a mobilidade fosse da ordem de 10⁻⁴ cm² V⁻¹s⁻¹, que é um valor mais próximo da mobilidade do buraco no P3HT. Um estudo mais detalhado se faz necessário para entender até que ponto podemos relacionar resultados de diferentes condições experimentais com resultados teóricos.

6.4 Recombinação bimolecular e distribuição de densidade de portadores

O coeficiente de recombinação, o qual estamos tratando neste trabalho, foi medido a partir da suposição de que os portadores envolvidos na recombinação são distribuídos uniformemente ao longo de toda a camada ativa do dispositivo.^{42,64-65} Usando esta suposição, foi possível obter valores aceitáveis de γ a partir de resultados experimentais. Por outro lado, inúmeros resultados de simulação,^{23,54,117} e mesmo obtidos a partir de equações analíticas, ainda que aproximadas, têm mostrado que a distribuição de portadores não é uniforme. Observa-se, isso sim, que a concentração de um tipo de um portador é mais intensa numa interface, com um dos eletrodos, e bem menor na outra interface; e vice-versa para o portador de sinal oposto (ver Figura 4.5). Diante disto, esta seção aborda a relevância da dependência espacial das concentrações para a recombinação e extração de portadores.

6.4.1 Efeitos da distribuição de cargas sobre a recombinação

O mecanismo que vem sendo considerado como o responsável pela recombinação é aquele no qual o coeficiente é o de Langevin reduzido. Na seção 6.3, apresentamos um método para obtenção deste coeficiente a partir da carga armazenada no dispositivo na condição de circuito aberto (OC), onde seguimos procedimentos de outros autores.⁶⁴ Como mencionado anteriormente, a suposição imposta é a de que $n \approx p$ ao longo do dispositivo. Além disso, os efeitos da recombinação tendem a se estender à todas regiões do dispositivo na condição OC e, com isso, espera-se uma distribuição mais homogênea de portadores.^{23,104} Uma consequência destas informações é que podemos aproximar a média espacial do produto $n(x)p(x)$ pelo quadrado da média de $n(x)$ ou de $p(x)$, pois ambas são iguais. Na condição OC, podemos também desprezar a dependência em x , pois, conforme argumentado, ela é pequena.

O efeito global da recombinação sobre a fotocorrente pode ser determinado pela corrente associada a ela, a qual é definida pelo valor de médio de $qR(x)L$.⁶⁶ Este valor é importante para poder quantificar a recombinação e vem da equação da continuidade. A média de $R(x)$ multiplicada por q corresponde à média do gradiente de corrente que ao ser multiplicada por L , dá a corrente de recombinação.⁶⁶ Na condição OC, esse valor é $q\gamma n_{oc}^2 L$. A partir deste ponto do texto, x será omitido de forma conveniente para não carregar a notação. No caso em que $J_{sc} \approx J_{sat}$ e a corrente no ponto de máxima potência é próxima de J_{sc} , J_L pode ser dada por $J_{sc} - q\gamma n_{oc}^2 L$. A Figura 6.11 mostra resultados experimentais de J_{sc} e $q\gamma n_{oc}^2 L$ em função da I_o .

Figura 6.11 - Comparação de J_{sc} (■) com $q\gamma n_{oc}^2 L$ (●) na condição de circuito aberto.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os dados mostrados na Figura 6.11 foram extraídos do dispositivo estudado na seção 6.3. Pode ser notado que J_{sc} e a corrente de recombinação ($q\gamma n_{oc}^2 L$) não diferem muito uma da outra. Este resultado favorece a ideia de que o cálculo feito para a corrente de recombinação é

razoável na condição OC.⁵⁹ De fato, quando J_{sc} é próximo de J_{sat} e não muito diferente da corrente no ponto de máximo (ver apêndice E), dados experimentais de J_L obedecem uma relação do tipo: $J_L \approx J_{sc} - q\gamma n_{\text{médio}}^2 L$, principalmente em pontos do quarto quadrante da curva J-V. O termo $n_{\text{médio}}$ representa a média de $n(x)$. Obviamente, a validade desta relação também necessita que se despreze a corrente no escuro, o qual é mesmo que assumir que $J_L \approx J_{ph}$. No dispositivo OPV-4, obtivemos a concentração de carga apenas na condição de circuito aberto, mas o resultado da Figura 6.11 pode ser um indício de que esta relação tenha validade em outros pontos da curva J-V desde que a recombinação seja considerada apreciável apenas em pontos da região do V_{oc} . Para verificar se J_L pode ser dado por $J_{sc} - q\gamma n_{\text{médio}}^2 L$ em um determinado ponto da curva J-V, $n_{\text{médio}}$ deve ser obtido experimentalmente nesse ponto. Geralmente, isto é feito por meio de outras técnicas transientes, onde os autores que se utilizam delas desprezam os gradientes de concentração de cargas.^{65,66} Como apresentado na Figura 6.11 que a condição OC, onde praticamente não se espera gradiente de concentrações, é forte candidata a validar a aproximação de J_L por $J_{sc} - q\gamma n_{\text{médio}}^2 L$, ou validar a média de $qR(x)L$ como sendo $q\gamma n_{\text{médio}}^2 L$. No entanto, como em outros pontos do quarto quadrante da curva J-V é natural que n e p deixem de ser uniforme, a pergunta que fica é se podemos fazer a média de $qR(x)L$ é igual à $q\gamma n_{\text{médio}}^2 L$ em outros pontos que não seja no V_{oc} . Como será mostrado adiante, esta aproximação está relacionada com a magnitude dos efeitos de recombinação.

Em princípio, a média espacial da recombinação pode diferir de $q\gamma n_{\text{médio}}^2 L$, uma vez que é esperado um gradiente de concentração de portadores vários pontos da curva J-V (ver Figura 2.13). Para avaliar como isto acontece, calculamos o parâmetro r . Ele é definido pela razão entre a média espacial de np e a de $n_{\text{médio}}^2$. A Equação 35 é usada para calcular r e foi obtida por meio das Equações 31a e 31b.

$$r = L \frac{\int_0^L \frac{x(L-x)}{\left[1 + (\sqrt{1+\delta} - 1) \frac{x}{L}\right] \left[1 + (\sqrt{1+\delta} - 1) \frac{(L-x)}{L}\right]} dx}{\left[\int_0^L \frac{x}{1 + (\sqrt{1+\delta} - 1) \frac{x}{L}} dx \right]^2}, \quad (35)$$

onde o parâmetro δ é um parâmetro dado como segue:

$$\delta = \frac{GP(1-P)L^2}{\left(\frac{\mu^2}{\gamma}\right)F^2}. \quad (36)$$

A Figura 6.12 mostra uma simulação de r em função de δ usando a Equação 35. São apresentadas duas curvas, sendo uma limitada na região onde δ é pequeno e a outra em uma ampla faixa de valores de δ .

Figura 6.12 - Simulação de r para δ pequeno (a) e para um caso geral (b).
Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 6.12(a) mostra que, quando δ tende a zero, r tende a seu valor mínimo, no qual $(np)_{\text{médio}}$ é 66% de $n_{\text{médio}}^2$. Deve-se notar que δ engloba vários efeitos: geração (GP), extração (μF) e recombinação de cargas (γ). Para exemplificar, vamos considerar que o pequeno valor de δ pode ser devido a um alto valor de campo elétrico. Tal caso corresponderia ao regime de saturação, ou seja, à condição na qual a recombinação é negligenciável. A mesma conclusão seria obtida se considerássemos a redução de δ ser devida a um alto valor de μF , ou ainda, a um pequeno γ . Na Figura 6.12(b), é mostrado que r , inicialmente, aumenta com δ , e depois tende a 1 à medida que δ cresce, indicando que $(np)_{\text{médio}}$ tende ao valor de $n_{\text{médio}}^2$. Este aumento pode, por razões já mencionadas, ser devido a um crescimento dos efeitos de recombinação.

O resultado da Figura 6.12, pode ser resumido da seguinte maneira: a recombinação tem que ser determinada a partir de $(np)_{\text{médio}}$ quando seus efeitos são pequenos e a partir de $n_{\text{médio}}^2$, quando eles são significativos. O primeiro caso pode ocorrer na região de curto circuito e o segundo na região de circuito aberto. Este resultado está de acordo com os obtidos por outros autores que consideraram as médias de n e p para determinar a recombinação na região do V_{oc} , desprezando-a para $V_a < V_{oc}$,^{66,118} semelhante ao que fizemos nos resultados mostrados na Figura 6.11.

A magnitude dos efeitos de recombinação pode ser avaliada pelo fator de preenchimento.¹¹⁰ Na Figura 6.13 são apresentados o comportamento de δ em função de T e de FF em função de δ .

Figura 6.13 - δ versus T (■) (a). FF versus δ (■) (b) para várias temperaturas.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores do fator de preenchimento foram os do dispositivo OPV-1, e os de G , P e μ^2/γ foram extraídos dos ajustes mostrados na Figura 6.1, de onde também foi extraído o potencial V_o usado para calcular o campo F . Por simplicidade, calculamos o campo na condição de curto, onde a recombinação é pequena, principalmente em temperaturas altas. Pode ser notado que δ é alto para baixas temperaturas e diminui à medida que a temperatura aumenta. Este comportamento de δ com a temperatura indica que os efeitos da recombinação crescem quando T diminui, mas vão se tornando cada vez menores à medida que a temperatura se aproxima de 300 K. Na Figura 6.13(b), é mostrado o fator de preenchimento em função de δ . Como observado, FF aumenta com a redução de δ , reforçando a tese de que quanto menor os efeitos de recombinação, maior será o fator de preenchimento. Este comportamento foi observado para várias células de diferentes materiais na temperatura ambiente¹¹⁰ e parece sugerir que a relação do fator de preenchimento com δ tem um caráter mais geral.

As ideias discutidas nesta seção indicam que, a dependência do efeito global da recombinação com a distribuição de carga depende do parâmetro δ , mas pode ser considerada de pequena importância, uma vez que r pouco é alterado. Esta razão, r , foi considerada determinante por Deibel e Wagenpfahl¹⁰⁴ para o cálculo do fator de redução. Estes autores propuseram por meio de simulações que f tem de duas contribuições: uma devido ao gradiente de cargas, que desaparece na condição OC, e a outra que é devida à morfologia da mistura em OPVs do tipo BHJ. Na nossa interpretação de r , ainda não podemos dizer se há alguma contribuição relevante para a determinação do fator de redução. Já o parâmetro δ , por envolver vários efeitos do processo fotovoltaico, precisa ser mais explorado.

6.5 Conclusões

O modelo analítico de fotocorrente consegue descrever resultados experimentais, produzindo valores de parâmetros, particularmente mobilidade e coeficiente de recombinação, comparáveis aos encontrados na literatura para o sistema estudado neste trabalho; P3HT:PCBM. O ajuste do parâmetro μ^2/γ *versus* o inverso de T e de T^2 resultou em valores da energia de ativação e do parâmetro de desordem σ , respectivamente, dentro da faixa de valores obtidos por outros autores. Consequentemente, o modelo consegue prever características importantes do comportamento do dispositivo com a temperatura.

Baseando-se na relação que a corrente tem com a intensidade de luz branca, o valor esperado do parâmetro α (0,5), característico de uma cinética de segunda ordem quando o campo elétrico efetivo vai enfraquecendo, não foi observado em nossos resultados experimentais. Isto sugere a não validade do modelo para regime de campo baixo como esperado, ao contrário do que foi mostrado pelas medidas de TPV e TPC, onde o comportamento das concentrações tende a indicar uma cinética de segunda ordem na condição OC. Além disso, em temperaturas baixas, principalmente em 100 K, foi observado um aumento de α quando o campo diminui o que também não tem nenhuma expectativa por parte do modelo. Em 300 K, no entanto, é observado uma linearidade da fotocorrente com I_o em boa parte da curva J-V para intensidades de até 1 Sol, configurando uma pequena interferência de recombinação bimolecular. Para o caso em que as concentrações de carga na condição de curto aberto são proporcionais a $I_o^{0.5}$, o coeficiente de recombinação parece ser independente da concentração de portadores. Naturalmente, existe uma pequena flutuação dos valores de λ obtidos na literatura, mas a evidência de um coeficiente de recombinação independente da concentração e da intensidade, uma vez que λ é próximo de 1, é muito coerente em nossas medidas.

No estudo feito em J_{sc} , o modelo prevê que o único caso em que o parâmetro α é 1 ocorre quando a corrente de curto é praticamente determinada pela corrente de saturação. Em outras palavras, podemos dizer que a recombinação bimolecular na região de curto circuito, frequentemente descartada por alguns autores, faz sentido pelo nosso modelo. Em casos onde a intensidade aumenta em relação a 1 Sol, a recombinação vai tornando-se mais significativa e, consequentemente, a sublinearidade J_{sc} em relação à intensidade vai sendo pronunciada. Os resultados experimentais mostram que o comportamento de J_{sc} com I_o da forma $J_{sc} \propto I_o^\alpha$ para α 1 é bem visível em 300 K, porém vai deixando de valer quando a temperatura é reduzida, onde

α tende a atingir 0,5 como é sugerido tanto pela simulação quanto pelos resultados experimentais de J_{sc} versus I_o .

A validade da aproximação sobre as médias das distribuições de cargas, frequentemente empregada para obter o coeficiente de recombinação, depende do parâmetro δ . No entanto, o erro das aproximações, indicado por r , é pequeno. O parâmetro δ , por outro lado, tem bastante influência sobre o FF , e parece ser uma maneira de avaliar o quanto que o fator de preenchimento é influenciado pela recombinação e a extração de portadores. Quanto maior for a extração em relação à recombinação menor δ e maior o fator de preenchimento.

7 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

O trabalho dessa tese de doutoramento teve como foco principal o estudo de fenômenos de transporte elétrico numa célula fotovoltaica orgânica do tipo BHJ (*Bulk Heterojunction*). Para isso, foram construídos dispositivos de filmes finos, de poucas centenas de nanômetros, compostos por dois materiais, um doador de elétrons (P3HT) e um aceitador de elétrons (PCBM). As soluções das moléculas da camada ativa são compostas de proporções idênticas em massa de P3HT e PCBM, com um solvente orgânico comum a ambos. O filme foi depositado pela técnica de *spin-coating*, e sua espessura medida por um perfilômetro de resolução nanométrica. A morfologia nanoestruturada dessa camada ativa é tal que a área de interface entre o P3HT e o PCBM é bastante amplificada, e esse efeito morfológico, bem como o tratamento térmico, foi responsável por uma boa performance. Além da camada de P3HT e PCBM, foi depositada uma camada transportadora de buracos também por *spin-coating*, onde foi utilizado o PEDOT:PSS previamente depositado sobre um substrato de vidro recoberto por um óxido (ITO) que atuou como eletrodo transparente. O outro eletrodo foi formado por dois metais, cálcio e alumínio. A estrutura dos dispositivos estudados é então ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al.

Com esses dispositivos realizamos medidas de corrente-tensão (J-V) no escuro e sob diferentes intensidades de iluminação e em diferentes temperaturas. Também realizamos medidas transientes, de fotovoltagem, de fotocorrente e de Foto-CELIV. Os dispositivos apresentaram valores de eficiência semelhantes às melhores encontradas na literatura para esse tipo de célula. O objetivo foi dar uma contribuição à correlação entre as grandezas físicas relacionadas ao transporte elétrico, sobretudo a mobilidade, o coeficiente de recombinação e os parâmetros de caracterização da célula.

Para uma análise mais apurada dos resultados experimentais, foi desenvolvida nessa tese um modelo analítico para a fotocorrente levando-se em consideração a cinética de segunda ordem para a recombinação bimolecular dos portadores. Além disso, esse modelo considera que as mobilidades dos portadores de carga são muito próximas uma da outra de forma que foi negligenciado efeitos de carga de espacial. O desenvolvimento desse modelo foi inspirado e baseado no trabalho de Koster e colaboradores, os quais investigaram os mecanismos de transporte elétrico nas BHJ-OPVs por simulação numérica. Naquele trabalho, os autores conseguiram descrever curvas J-V no escuro e sob iluminação por meio de tratamento numérico baseado nas equações básicas de transporte eletrônico. A utilidade desses resultados para o desenvolvimento do modelo apresentado nesta tese está na possibilidade de se verificar

aproximações necessárias à obtenção de uma equação analítica de fotocorrente cujos resultados sejam compatíveis com os de simulações numéricas.

No capítulo 4 mostramos a reprodução dos resultados obtidos por Koster, e o desenvolvimento do nosso modelo de forma detalhada. Também mostramos resultados extraídos pela equação analítica por nós desenvolvida. A semelhança entre os resultados da simulação e os da equação analítica, particularmente em regime de campo alto, deu confiabilidade ao nosso modelo.

Os resultados experimentais foram descritos no capítulo 5. Nele, apresentamos curvas experimentais de J-V no escuro e sob iluminação das quais extraímos as curvas de fotocorrente, bem como de uma série de medidas transientes. No capítulo 6 foram feitos os ajustes teóricos das curvas de fotocorrente mostradas no capítulo 5 com a equação analítica da fotocorrente, e dos ajustes foram analisados os parâmetros da célula solar. Foi realizado também, um estudo específico sobre a dependência da corrente de curto circuito com a intensidade ($J_{sc} \propto I_o^\alpha$), onde o expoente α (em geral $0,5 \leq \alpha \leq 1$), é o parâmetro que está ligado à cinética de recombinação bimolecular dos portadores de carga. A partir desse estudo, foram discutidas previsões e consequências do nosso modelo. Das medidas experimentais, obtivemos alguns resultados sobre α , tal como a sua redução com a temperatura. Também foi observado o aumento da recombinação bimolecular com a intensidade.

Foi levantado no capítulo 6, qual é o real significado de o parâmetro α ter valor 1. Foram levantadas três hipóteses. Uma seria que o mecanismo de recombinação é primeira ordem (monomolecular). Outra seria que o mecanismo de recombinação seria de segunda ordem, mas sendo negligenciável. A terceira sugere que α é determinado por uma espécie de competição entre a extração e recombinação de portadores. Esta última hipótese tem respaldo na literatura.

Como já vem sendo discutido, o coeficiente de recombinação γ é menor do que o valor obtido por Langevin, γ_L . Nesse caso, tem sido definido um fator de redução f dado por γ/γ_L . Os resultados dos ajustes mostrados no capítulo 6 permitiram levantar a hipótese de que este fator de redução tenha efeitos da temperatura, como sugerido por outros trabalhos. No capítulo 6 também é discutida como a distribuição de portadores ao longo da camada ativa do dispositivo influenciam a recombinação dos portadores. Esta discussão foi baseada na visão realística do nosso modelo, pois ele leva em conta a recombinação ponto a ponto dentro do dispositivo. Portanto, a derivação de uma expressão analítica para a fotocorrente que leva em consideração a recombinação de segunda ordem, a qual mostrou-se extremamente eficiente nas análises dos resultados experimentais obtidos, é uma das contribuições relevantes dessa tese. Sobretudo porque proporcionou, junto com os resultados experimentais, discussões detalhadas sobre o

coeficiente de recombinação e a dependência da fotocorrente com a intensidade da iluminação incidente. É importante enfatizar que este modelo pode falhar para campos elétricos de baixa magnitude, mas, seguramente se torna bastante robusto para valores de campo que estão acima do ponto de potência máxima, onde é definido o fator de preenchimento (FF) do dispositivo. Em outras palavras, o modelo prevê resultados que podem não correspondem aos experimentais quando aplicado para valores de fotocorrente na região do V_{oc} . Esta limitação já era esperada, visto que uma das aproximações na derivação da expressão analítica foi desconsiderar a contribuição da corrente de difusão. Na situação de campo baixo, região próxima a V_{oc} , pode haver forte participação da difusão na fotocorrente.

Alguns dos resultados experimentais mostrados nessa tese para o sistema P3HT:PCBM podem ser encontrados em outros trabalhos. Eles foram úteis porque permitiu confrontar as conclusões obtidas pela análise dos ajustes com informações já existentes sobre células solares a base de P3HT e PCBM.

Como trabalhos futuros fica, em primeiro lugar, a aplicação do modelo para estudo de sistemas semelhantes de células orgânicas do tipo BHJ, como a formado pelo PTB7-Th como doador de elétrons e o PC₇₁BM como aceitador. Esta célula é atualmente a estrutura BHJ que tem mostrado maior valor de eficiência dentre as atuais OPVs do tipo BHJ. Um estudo dirigido na busca do caráter do fator de redução, assim como sua dependência com a temperatura e com a intensidade de luz, é outro tema a ser explorado em próximos trabalhos. Também, o parâmetro δ precisa ser melhor explorado, uma vez que ele contém diversos processos envolvidos na fotogeração.

A descrição dos reais mecanismos relacionados à recombinação bimolecular ainda permanece em discussão. Um questionamento que surge a partir dos nossos resultados endereça a um dos pontos cruciais relacionados a perdas nas células do tipo BHJ. Ele refere-se à relação que o fator de redução tem com a cinética de recombinação. Além disso, o fato de a recombinação ser confinada nas interfaces formadas pelo material doador e aceitador, levanta algumas perguntas sobre o papel da morfologia sobre a cinética de recombinação. Muitos autores não têm dúvida em dizer que a morfologia dessas interfaces, região onde as moléculas distintas se entrelaçam e onde ocorre a recombinação bimolecular, é decisiva para a recombinação. Assim sendo, os verdadeiros mecanismos que governam o fenômeno da recombinação bimolecular ainda permanecem sem resposta definitiva.

REFERÊNCIAS

- 1 INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. França, 2017. Disponível em <<http://www.iea.org/weo2017/>>. Acesso em: 08.03.2018
- 2 PANWAR, N. P.; KAUSHIK, S. C.; KOTHARI, S. Role of renewable energy sources in environmental protection: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 3, p. 1513-1524, 2011.
- 3 NOWOTNY, J. et al. Towards global sustainability: education on environmentally clean energy technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, Part 2, p. 2541–2551, 2018.
- 4 CHU, S.; CUI, Y.; LIU, N. The path towards sustainable energy. **Nature Materials**, v. 16, p. 16-22, 2017. doi:10.1038/nmat4834.
- 5 WÜRFEL, P. Problems of the energy economy. In: _____. **Physics of solar cells: from basic principles to advanced concepts**. 2nd ed. Weinheim :Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2009. cap. 1, p. 1-10.
- 6 MILICHKO, A. V. et al. Solar photovoltaics: current state and trends. **Physics-Uspekhi**, v. 59, n. 8, p. 727-772, 2016.
- 7 SAMPAIO, P. G. V.; GONZÁLEZ, M. O. A. Photovoltaic solar energy: conceptual framework. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, p. 590-601, 2017. doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.081.
- 8 JONG, J. et al. Solar and wind energy production in relation to the electricity load curve and hydroelectricity in the northeast region of Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 526-535, 2013. doi.org/10.1016/j.rser.2013.01.050.
- 9 FERREIRA, A. et al. Economic overview of the use and production of photovoltaic solar energy in brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, Part 1, p. 181-191, 2018.
- 10 INAUGURADO no Piauí maior parque de energia solar da América do Sul. Piauí, Brasil, 2017. Disponível em: <<http://www.pi.gov.br/materia/energias-renovaveis/inaugurado-no-piaui-maior-parque-de-energia-solar-da-america-do-sul-3972.html>>. Acesso em: 09 mar. 2018.
- 11 KALOGIROU, S. A. **Mcevoy's handbook of photovoltaics: fundamentals and applications**. 3rd ed. San Diego: Academic Press, 2018.
- 12 KANG, H. et al. Bulk-heterojunction organic solar cells: five core technologies for their commercialization. **Advanced Materials**, v. 28, n. 36, p. 7821-7861, 2016.
- 13 GREEN, A. G. et al. Solar cell efficiency tables (version 51). **Progress in Photovoltaic: research and applications**, v. 26, n. 1, p. 3-12, 2018.
- 14 YUA, G.; HEEGER, A. J. Charge separation and photovoltaic conversion with internal donor / acceptor heterojunctions in polymer composites. **Journal of Applied Physics**, v. 78, n. 7, p. 1- 6, 1995.

- 15 HEEGER, A. J.; SARICIFTCI, N. S.; NAMDAS, E. B. **Semiconducting and metallic polymers**. Oxford: Oxford University Press.2010.
- 16 SCHARBER, M. C. On the efficiency limit of conjugated polymer:fullerene-based bulk heterojunction solar cells. **Advanced Materials**, v. 28, n. 10, p. 1994-2001, 2016
- 17 MATEKER, W. R.; MCGEHEE, M. D. Progress in understanding degradation mechanisms and improving stability in organic photovoltaics. **Advanced Materials**, v. 29, n. 10, 2017. doi.org/10.1002/adma.201603940.
- 18 GEVORGYAN, S. A. et al. Lifetime of organic photovoltaics: status and predictions. **Advanced Energy Materials**, v. 6, n. 2, 2016. doi.org/10.1002/aenm.201501208.
- 19 COWAN, S. R.; ROY, A.; HEEGER, A. J. Recombination in polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. **Physical Review B**, v. 82, n. 24, p. 245207, 2010.
- 20 LAKHWANI, G.; RAO, A.; FRIEND, R. H. Bimolecular recombination in organic photovoltaics. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 65, p. 557- 581, 2015. doi.org/10.1146/annurev-physchem-040513-103615.
- 21 RAN, N. A. et al. Charge generation and recombination in an organic solar cell with low energetic offsets. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 5, 2017. doi.org/10.1002/aenm.201701073.
- 22 GÖHLER, C.; WAGENPFAHL, A.; DEIBEL, C. Nongeminate recombination in organic solar cells. **Advanced Electronic Materials**, v. 12, n. 12, 2018. doi.org/10.1002/aelm.201700505.
- 23 KOSTER, L. J. et al. Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. **Physical Review B-condensed matter and materials physics**, v. 72, n. 8, p. 085205, 2005.
- 24 DEIBEL, C.; DYAKONOV, V. Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells. **Reports on Progress Physics**, v. 73, n. 9, p. 1-39, 2010.
- 25 COUTINHO, D. J. et al. Influence of charge carriers mobility and lifetime on the performance of bulk heterojunction organic solar cells. **Solar Energy Material & Solar Cells**, v. 143, p. 503-509, 2015. doi: 10.1016/j.solmat.2015.07.047.
- 26 NEAMEN, A, D. **Semiconductor physics and devices: basic principles**. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2003.
- 27 RIORDAN, C.; HULSTRON, R. What is an air mass 1.5 spectrum? [solar cell performance\ncalculations]. **IEEE Conference on Photovoltaic Specialists**, p. 1085–1088, 1990. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=111784&tag=1>>. Acesso em 23 jan. 2017.
- 28 NAYAK, P. K. et al. Photovoltaic efficiency limits and material disorder. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 3, p. 6022-6039, 2012

- 29 SCHARBER, M. C.; SARICIFTCI, N. S. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 12, p. 1929–1940, 2013.
- 30 ASTM INTERNATIONAL. **Standard tables for reference solar spectral irradiances: direct normal and hemispherical on 37° tilted surface: ASTM G-173**. Disponível em: <<http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/astmg173/astmg173.html>> Acesso em: 11 mar. 2018018
- 31 SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 32, n. 3, p. 510-519, 1961.
- 32 MOLITON, A.; NUNZI, J. How to model the behaviour of organic photovoltaic cells. **Polymer International**, v. 55, n. 6, p. 583–600, 2006
- 33 BÄSSLER, H. Charge transport in disordered organic photoconductors a Monte Carlo simulation study. **Physica Status Solidi B**, v. 175, n. 1, p. 15-56, 1993.
- 34 PELZER, K. M.; DARLING, S. B. Charge generation in organic photovoltaics: a review of theory and computation. **Molecular Systems Design & Engineering**, v. 1, n. 1, p. 10–24, 2016.
- 35 OSTROVERKHOVA, O. Organic optoelectronic materials: mechanisms and applications. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 22, p. 13279-13412, 2016.
- 36 VANDEWAL, K. et al. On the origin of the open-circuit voltage of polymer–fullerene solar cells. **Nature Materials**, v. 8, n. 11, p. 904–909, 2009.
- 37 ONSAGER, L. Initial recombination of ions. **Physical Review**, v. 54, n. 8, p. 554–557, 1938.
- 38 BRAUN, C. L. Electric field assisted dissociation of charge transfer states as a mechanism of photocarrier production. **Journal of Chemical Physics**, v. 80, n. 9, p. 4157-4161, 1984.
- 39 HERTEL, D.; BÄSSLER, H. Photoconduction in amorphous organic solids. **ChemPhysChem**, v. 9, n. 5, p. 666–688, 2008
- 40 COROPCEANU, V. et al. Charge transport in organic semiconductors. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 926-952, 2007.
- 41 NYMAN, M.; SANDBERG, O. J.; ÖSTERBACKA, R. Charge transport in intercalated and non-intercalated polymer: fullerene blends. **Synthetic Metals**, v. 201, p. 6–10, 2015. doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.01.010.
- 42 SHUTTLE, C. G. et al. Measurement of charge-density dependence of carrier mobility in an organic semiconductor blend. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 5, p. 698-702, 2010.
- 43 LANGEVIN, P. Recombinaison et mobilités des ions dans les gaz. **Annales de Chimie et de Physique**, v. 28, p. 321-333, 1903.

- 44 KOSTER, L. J. A.; MIHAILETCHI, V. D.; BLOM, P. W. M. Bimolecular recombination in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 5, p. 10.1063, 2006.
- 45 KOSTER, L. J. A. et al. Quantifying bimolecular recombination losses in organic bulk heterojunction solar cells. **Advanced Materials**, v. 23, n. 14, p. 1670–1674, 2011.
- 46 WETZELAER, G. J. A. H.; KAAP, N. J. V.; KOSTER, L.J. A.; BLOM, P. W. M.; Quantifying bimolecular recombination in organic solar cells in steady state. **Advanced Energy Materials**, v. 3, n. 9, p. 1130-1134, 2013.
- 47 MURTHY, D. H. K. et al. Origin of Reduced Bimolecular Recombination in Blends of Conjugated Polymers and Fullerenes. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 34, p. 4262–4268, 2013.
- 48 JUŠKA, G. et al. Non-Langevin bimolecular recombination in low-mobility materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352 p. 1167-1171, 2006. doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.099.
- 49 WETZELAER, G. J. A. H.; KUIK, M.; BLOM, P. W. M. Identifying the nature of charge recombination in organic solar cells from charge-transfer state electroluminescence. **Advanced Energy Materials**, v. 2, n. 10, p. 1232-1237, 2012.
- 50 HEIBER, M. C. et al. Encounter-limited charge-carrier recombination in phase-separated organic semiconductor blends. **Physical Review Letters**, v. 114, n. 13, p. 136602, 2015.
- 51 XU, L.; WANG, J.; HSU, J. W. P. Structural order: the dominant factor for nongeminate recombination in organic photovoltaic devices. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 17, p. 9242-9248, 2017.
- 52 BLAKESLEY, J. C.; GREENHAM, N. C. Charge transfer at polymer-electrode interfaces: the effect of energetic disorder and thermal injection on band bending and open-circuit voltage. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 3, 2009. doi.org/10.1063/1.3187787.
- 53 LANGE, I. et al. Band bending in conjugated polymer layers. **Physical Review Letters**, v. 106, n. 21, p. 216402, 2011.
- 54 BISQUERT, J.; GARCIA-BELMONTE, G. On voltage, photovoltage, and photocurrent in bulk heterojunction organic solar cells. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 15, p. 1950-1964, 2011
- 55 WINDER, C.; SARICIFTCI, N. S. Low bandgap polymers for photon harvesting in bulk heterojunction solar cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 7, p. 1077-1186. 2004.
- 56 CAI, Y.; HUO, L.; SUN, Y. Recent advances in wide-bandgap photovoltaic polymers. **Advanced Materials**, v. 29, n. 22, p. 1605437, 2017.
- 57 LI, G.; CHANG, W.-H.; YANG, Y. Low-bandgap conjugated polymers enabling solution-processable tandem solar cells. **Nature Reviews Materials**, v. 2, n. 8, 2017. doi:10.1038/natrevmats.2017.43.

- 58 SUN, J et al. High performance non-fullerene polymer solar cells based on PTB7-Th as electron donor with 10.42% efficiency. **Journal of Materials Chemistry A**, n. 6, p. 1-8, 2018. doi: 10.1039/C7TA10391C.
- 59 LIU, F. et al. Recent advances in nonfullerene acceptors for organic solar cells. **Advanced Materials**. v. 39, n. 3, 2018. doi: 10.1002/marc.201700555.
- 60 MA, W. et al. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. **Advanced Functional Materials**. v. 15, n. 10, p. 1617-1162, 2005.
- 61 OTIENO, F. et al. Enhancement of organic photovoltaic device performance via P3HT:PCBM solution heat treatment. **Thin Solid Films**, v. 625, p. 62–69, 2017. doi.org/10.1016/j.tsf.2017.01.047
- 62 AMEEN, M. Y. et al. Stability enhancement of P3HT: PCBM polymer solar cells using thermally evaporated MoO₃ anode buffer layer. **Physica B: condensed matter**, v. 530, p. 201–207, 2018. doi.org/10.1016/j.physb.2017.11.050.
- 63 FAN, X. et al. Rapid phase segregation of P3HT:PCBM composites by thermal annealing for high-performance bulk-heterojunction solar cells. **Applied Physics A: materials science and processing**, v. 105, n. 4, p. 1003–1009, 2011.
- 64 SHUTTLE, C. G. et al. Experimental determination of the rate law for charge carrier decay in a polythiophene: fullerene solar cell. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 9, 2008. doi.org/10.1063/1.2891871.
- 65 SHUTTLE, C. G. et al. Charge extraction analysis of charge carrier densities in a polythiophene/fullerene solar cell: Analysis of the origin of the device dark current. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 18, 2008. doi.org/10.1063/1.3006316.
- 66 MAURANO, A. et al. Transient optoelectronic analysis of charge carrier losses in a selenophene/fullerene blend solar cell. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 13, p. 5947–5957, 2011.
- 67 JUŠKA, G. et al. extraction current transients: new method of study of charge transport in microcrystalline silicon. **Physical Review Letters**, v. 84, n. 21, p. 4946–4949, 2000.
- 68 MOZER, A. J. et al. Charge transport and recombination in bulk heterojunction solar cells studied by the photoinduced charge extraction in linearly increasing voltage technique. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 11, 2005. doi.org/10.1063/1.1882753.
- 69 DEIBEL, C. Charge carrier dissociation and recombination in polymer solar cells. **Physica Status Solidi A**, v. 206, n. 12, p. 2731-2736, 2009.
- 70 SANDBERG, O. J.; NYMAN, M.; ÖSTERBACKA, R. Direct determination of doping concentration and built-in voltage from extraction current transients. **Organic Electronics: physics, materials, applications**, v. 15, n. 11, p. 3413–3420, 2014.
- 71 COUTINHO, D. J.; FARIA, R. M. Photocurrent in bulk heterojunction solar cells with similar electron and hole mean free path. **Applied Physics Letters**, v. 103, n. 22, p. 1-5, 2013.

- 72 MAUER, R.; HOWARD, I. A.; LAQUAI, F. Effect of external bias on nongeminate recombination in polythiophene/methanofullerene organic solar cells. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 14, p. 1736-1741, 2011.
- 73 ALTAZIN, S. et al. Analytical modeling of organic solar cells and photodiodes. **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 14, 2011. doi.org/10.1063/1.3643126.
- 74 ARNAB, S. M.; KABIR, M. Z. An analytical model for analyzing the current-voltage characteristics of bulk heterojunction organic solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 3, p. 034504, 2014.
- 75 GUMMEL, H. K. A Self-consistent iterative scheme for one-dimensional steady state transistor calculations. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 11, n. 10, p. 455-465, 1964.
- 76 GOODMAN, A. M. Double extraction of uniformly generated electron-hole pairs from insulators with noninjecting contacts. **Journal of Applied Physics**, v. 42, n. 7, p. 2823-2030, 1971.
- 77 SOKEL, R.; HUGHES, R. C. Numerical analysis of transient photoconductivity in insulators. **Journal of Applied Physics**, v. 53, n. 11, p. 7414-7424, 1982.
- 78 MIHAILETCHI, V. D. et al. Photocurrent generation in polymer-fullerene bulk heterojunctions. **Physical Review Letters**, v. 93, n. 21, p. 19-22, 2004.
- 79 MIHAILETCHI, V. D. et al. Charge transport and photocurrent generation in poly(3-hexylthiophene): methanofullerene bulk-heterojunction solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 16, n. 5, p. 699-708, 2006.
- 80 LAQUAI, F. et al. Charge carrier transport and photogeneration in P3HT:PCBM photovoltaic blends. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 36, n. 11, p. 1001-1025, 2015.
- 81 SELBERHERR, S. **Analysis and simulation of semiconductor devices**. New York: Springer Verlag/Wien, 1984. cap. 6, p. 149 - 201.
- 82 LORRMANN, J. et al. Charge carrier extraction by linearly increasing voltage: analytic framework and ambipolar transients. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 11, p. 10.1063, 2010.
- 83 WRIGHT, M. et al. Effect of blend composition on bulk heterojunction organic solar cells: a review. **Solar RRL**, v. 1, n. 17, p. 1700035, 2017.
- 84 LI, H. et al. Temperature-dependent Schottky barrier in high-performance organic solar cells. **Scientific Reports**, v. 7, 2017. doi:10.1038/srep40134.
- 85 GARCIA-BELMONTE, G. et al. Influence of the intermediate density-of-states occupancy on open-circuit voltage of bulk heterojunction solar cells with different fullerene acceptors. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 17, p. 2566-2571, 2010.

- 86 THAKUR, A. K. et al. Temperature dependence of open-circuit voltage and recombination processes in polymer-fullerene based solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 8, p. 2131–2135, 2011.
- 87 PROCTOR, C. M.; NGUYEN, T.-Q. Effect of leakage current and shunt resistance on the light intensity dependence of organic solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 106, n. 8, 2015. doi.org/10.1063/1.4913589.
- 88 BENDUHN, J. et al. Intrinsic non-radiative voltage losses in fullerene-based organic solar cells. **Nature Energy**, v. 2, n. 6, 2017. doi:10.1038/nenergy.2017.53.
- 89 ELUMALAI, N. K.; UDDIN, A. Open circuit voltage of organic solar cells: an in-depth review. **Energy & Environmental Science**, v. 9, n. 2, p. 391–410, 2016.
- 90 FOERTIG, A. et al. Charge carrier concentration and temperature dependent recombination in polymer-fullerene solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 5, p. 95–98, 2009.
- 91 KOSTER, L. J. A. et al. Light intensity dependence of open-circuit voltage of polymer: fullerene solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 12, 2005. doi.org/10.1063/1.1889240.
- 92 BURKE, T. M. et al. Beyond Langevin recombination: how equilibrium between free carriers and charge transfer states determines the open-circuit voltage of organic solar cells. **Advanced Energy Materials**, v. 5, n. 11, p. 1500123, 2015.
- 93 KOSTER, L. J. et al. Origin of the light intensity dependence of the short-circuit current of polymer/fullerene solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 20, 2005. doi.org/10.1063/1.2130396.
- 94 LIU, L.; LI, G. Investigation of recombination loss in organic solar cells by simulating intensity-dependent current-voltage measurements. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 9, p. 2557–2563, 2011.
- 95 KYAW, A. K. K. et al. Intensity dependence of current-voltage characteristics and recombination in high-efficiency solution-processed small-molecule solar cells. **ACS Nano**, v. 7, n. 5, p. 4569–4577, 2013.
- 96 BRUS, V. V. Light dependent open-circuit voltage of organic bulk heterojunction solar cells in the presence of surface recombination. **Organic Electronics**, v. 29, p. 1–6, 2016. doi.org/10.1016/j.orgel.2015.11.025.
- 97 OOI, Z. E. et al. On the pseudo-symmetric current–voltage response of bulk heterojunction solar cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 14, p. 1644–1651, 2008.
- 98 LIMPINSEL, M. et al. Photocurrent in bulk heterojunction solar cells. **Physical Review B**, v. 81, n. 8, 2010.
- 99 LI, K. et al. Influence of exciton diffusion and charge-transfer state dissociation efficiency on the short-circuit current densities in semi-random donor/acceptor polymer: fullerene solar cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 14, p. 6940–6948, 2013.

- 100 DEIBEL, C.; STROBEL, T.; DYAKONOV, V. Origin of the efficient polaron-pair dissociation in polymer-fullerene blends. **Physical Review Letters**, v. 103, n. 3, p. 036402, 2009.
- 101 GRZEGORCZYK, W. J. et al. Temperature-independent charge carrier photogeneration in P3HT-PCBM blends with different morphology. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 11, p. 5182-5186, 2010.
- 102 GIULIANINI, M. et al. Temperature and electric field dependent mobility in poly(3-hexylthiophene) diodes. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 1, p. 014512, 2010.
- 103 CRACIUN, N.; WILDEMAN, J.; BLOM, P. Universal arrhenius temperature activated charge transport in diodes from disordered organic semiconductors. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 5, p. 056601, 2008.
- 104 DEIBEL, C.; WAGENPFAHL, A.; DYAKONOV, V. Origin of reduced polaron recombination in organic semiconductor devices. **Physical Review B: condensed matter and materials physics**, v. 80, n. 7, p. 075203, 2009.
- 105 LIU, Y. et al. Role of the charge-transfer state in reduced Langevin recombination in organic solar cells: a theoretical study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 47, p. 26588- 26597, 2015.
- 106 MAUER, R.; KASTLER, M.; LAQUAI, F. The impact of polymer region regularity on charge transport and efficiency of P3HT: PCBM photovoltaic devices. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 13, p. 2085–2092, 2010.
- 107 LI, L.; MELLER, G.; KOSINA, H. Carrier concentration dependence of the mobility in organic semiconductors. **Synthetic Metals**, v. 157, n. 4-5, p. 243–246, 2007.
- 108 BRONDIJK, J. J. et al. Carrier-density dependence of the hole mobility in doped and undoped regioregular poly(3-hexylthiophene). **Physica Status Solidi b**, v. 249, n. 1, p. 138–141, 2012.
- 109 STREET, R. A.; SCHOENDORF, M. Interface state recombination in organic solar cells. **Physical Review B: condensed matter and materials physics**, v. 81, n. 20, p. 205307, 2010.
- 110 BARTESAGHI, D. et al. Competition between recombination and extraction of free charges determines the fill factor of organic solar cells. **Nature Communications**, v. 6, p. 1-10, 2015. doi:10.1038/ncomms8083.
- 111 MANOR, A. et al. Origin of size effect on efficiency of organic photovoltaics. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 7, p. 074508, 2011.
- 112 FOERTIG, A. et al. Shockley equation parameters of P3HT:PCBM solar cells determined by transient techniques. **Physical Review B: condensed matter and materials physics**, v. 86, n. 11, p. 115302, 2012.

113 NELSON, J. Diffusion-limited recombination in polymer-fullerene blends and its influence on photocurrent collection. **Physical Review B: condensed matter and materials physics**, v. 67, n. 15, p. 155209, 2003.

114 NENASHEV, A. V. et al. Why the apparent order of bimolecular recombination in blend organic solar cells can be larger than two: a topological consideration. **Applied Physics Letters**, v. 109, n. 3, p. 033301, 2016.

115 NENASHEV, A. V et al. Analytical theory for charge carrier recombination in blend organic solar cells. **Physical Review B**, v. 95, n. 10, p. 104207, 2017.

116 KNIEPERT, J. et al. A conclusive view on charge generation, recombination, and extraction in as-prepared and annealed P3HT:PCBM Blends: combined experimental and simulation work. **Advanced Energy Materials**, v. 4, n. 7, p. 1301401, 2014.

117 DELEDALLE, F. et al. Understanding the apparent charge density dependence of mobility and lifetime in organic bulk heterojunction solar cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 17, p. 8837–8842, 2014

118 SHUTTLE, C. G. et al. Charge-density-based analysis of the current–voltage response of polythiophene/fullerene photovoltaic devices. **Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America**, v. 107, n. 38, p. 16448-16452, 2010.

APÊNDICE A – Taxa de dissociação do *CTs*

O coeficiente k_D , que representa a taxa de dissociação do *CTs*, é dado pela Equação A1.

$$k_D = 3 \frac{\gamma_L}{4\pi a^3} e^{\frac{-E_c}{K_B T}} \frac{J_1(2\sqrt{-2b})}{\sqrt{-2b}}. \quad (A1)$$

O termo γ_L é o coeficiente de Langevin mostrado na seção 2.3.4, E_c é a energia de ligação Coulombiana do par elétron-buraco e $b = q^3 F / (8\pi \epsilon K_B^2 T^2)$. J_1 é a função de Bessel de primeiro tipo. Para o cálculo da probabilidade mostrado na Figura 2.8, foi usado um γ_L de $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ e $\epsilon = 3 \times 10^{-13} \text{ F cm}^{-1}$.

APÊNDICE B – Determinação de γ a partir das medidas transientes

Nas medidas de transiente de fotovoltagem, um pulso de laser incide sob uma célula iluminada na condição de circuito aberto. Esse pulso gera uma quantidade de cargas adicional às já existentes geradas pela iluminação contínua (1 sol, ou fração de 1 sol). Porém, a condição da técnica exige que a carga gerada pelo pulso seja bem menor do que a preexistente gerada pela luz branca. Admitindo que a variação de potencial ΔV_{in} seja proporcional a Δn , a variação temporal do excesso de cargas é dada pela Equação B1 mostrada a seguir:

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -\frac{\Delta n}{\tau}, \quad (B1)$$

onde o tempo de vida é representado por τ e pode depender da concentração. A Equação B1 representa a variação temporal tanto de Δn quanto de Δp , uma vez que estamos assumindo a condição de neutralidade, ou seja, $\Delta n = \Delta p$. De um modo geral, a variação temporal média ou de uma distribuição homogênea é dada por:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau_n}. \quad (B2)$$

O inverso de τ_n pode ser representado como kn^θ , com θ indicando a dependência com n e k sendo uma constante. Para um acréscimo Δn , a Equação B2 resulta em:

$$\frac{d(n+\Delta n)}{dt} = -k(n+\Delta n)^{\theta+1},$$

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -kn^{\theta+1} \left(1 + \frac{\Delta n}{n}\right)^{\theta+1} - \frac{dn}{dt}. \quad (B3)$$

A suposição de que ΔV_{in} é muito menor que V_{oc} , resulta em $\Delta n \ll n$. Com isso, o termo entre parênteses no lado direito da igualdade na Equação B3 pode ser dado por:

$$\left(1 + \frac{\Delta n}{n}\right)^{\theta+1} \cong 1 + (\theta+1) \frac{\Delta n}{n}. \quad (B4)$$

Usando as equações B4 e B2 na Equação B3, resulta em:

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -k(\theta+1)n^\theta \Delta n. \quad (B5)$$

Igualando a Equação B5 com a Equação B1, e com τ dado por $\tau_o \left(\frac{n_o}{n_{oc}}\right)^\lambda$, k pode ser obtido pela Equação B6.

$$k = \frac{n^{-\theta+\lambda}}{(\theta+1)\tau_o n_o^\lambda}. \quad (B6)$$

Como k não depende de n , então, $\theta = \lambda$. A Equação B2 pode agora ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n^{\lambda+1}}{(\lambda+1)\tau_o n_o^\lambda}. \quad (\text{B7})$$

Ou de forma alternativa,

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n^{\lambda-1} n^2}{(\lambda+1)\tau_o n_o^\lambda}. \quad (\text{B8})$$

Como vemos, a Equação B8 pode ser interpretada como sendo igual a γn^2 , onde o coeficiente de recombinação, γ , equivale ao do modelo analítico e é dado pela Equação 19 mostrado no capítulo 3.

APÊNDICE C – Equações úteis para a simulação numérica e reprodução dos resultados de Koster.

As soluções numéricas são encontradas a partir do algoritmo de Gummel. Neste método, é feita uma aproximação na equação de Poisson para obter o erro $\delta\psi$ de acordo com a Equação C1, cuja solução é obtida a partir da aproximação das derivadas por diferenças finitas, por meio de uma expansão em série de Taylor.^{75,81}

$$\nabla^2(\delta\psi) \cong \nabla^2\psi - \frac{q}{\varepsilon}(n - p). \quad (C1)$$

Nesta aproximação, o domínio das funções são discretizados, resultando em um sistema de equações escrito em forma de matrizes tridiagonais que deve ser resolvido para todo os pontos do intervalo. O mesmo se aplica à equação de continuidade.

A simulação usou o método peculiar de discretizar as concentrações, onde foram usadas as funções de crescimento para elétrons e buracos definidas como segue.

$$g_{ni} = \frac{1 - \exp\left[\frac{(\psi_{i+1} - \psi_i)(x - x_i)}{V_t \Delta x_i}\right]}{1 - \exp\left(\frac{\psi_{i+1} - \psi_i}{V_t}\right)}, \quad (C2)$$

$$g_{pi} = \frac{1 - \exp\left[\frac{(-\psi_{i+1} + \psi_i)(x - x_i)}{V_t \Delta x_i}\right]}{1 - \exp\left(\frac{-\psi_{i+1} + \psi_i}{V_t}\right)}. \quad (C3)$$

A função de Bernoulli B é dada pela equação C4.

$$B(\xi) = \frac{\xi}{e^\xi - 1}. \quad (C4)$$

A partir de valores inicial tal como descrito pelo método de Gummel, é possível obter os valores do potencial elétrico e das distribuições de carga e, consequentemente, da corrente. Os resultados mostrados na sequência correspondem à reprodução das simulações obtidas por Koster et al.²³

Figura C-I - Potencial elétrico (■), concentrações de carga e densidade de corrente para elétrons (■) e buracos (●) em função da posição. Condição de curto circuito é mostrada na parte de cima e condição de circuito aberto na parte de baixo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A condição de curto é caracterizada por uma variação linear do potencial com x e, consequentemente, em uma homogeneidade do campo elétrico, com exceção das fronteiras. Isto quer dizer que o campo é pouco afetado pelas cargas fotogeradas, ou seja, o campo é considerado alto o suficiente para extrair uma grande quantidade de cargas. Devido à uma maior mobilidade, os elétrons escapam do dispositivo mais rápido do que os buracos, fazendo com que n seja menor do que p dentro do dispositivo. As densidades de corrente são praticamente dominadas pelo campo elétrico, de forma que J_n e J_p têm uma dependência linear com x . Na condição de circuito aberto, o potencial elétrico apresenta uma dependência maior com a posição e sofre uma variação pequena entre os extremos do dispositivo, quando comparado com a condição de curto. Neste caso, observa-se que o campo elétrico é extremamente pequeno e, além disso, ele não pode ser considerado homogêneo fora da região central. Em comparação com a condição de curto circuito, as concentrações de carga no V_{oc} estão em maior quantidade e apresentam um gradiente bem maior. Isto significa que há uma maior contribuição da corrente de difusão. Além disso, é observado uma simetria das distribuições. As densidades, J_n e J_p , são nulas nas fronteiras, mas apresentam uma dependência espacial dentro do dispositivo que não foi observada na condição de curto circuito. Tal comportamento é devido aos efeitos de difusão. Na Figura C-II é mostrado a simulação da curva no escuro.

Figura C-II - Curva no escuro J_D (—) obtida pela nossa simulação.

Fonte: Elaborada pelo autor

Os resultados mostrados nas Figuras C-I e C-II são considerados similares aos de Koster, permitindo ter confiança em nossa simulação. Os parâmetros usados para realiza-la foram os originais²³ mostrados na Tabela 1.

Tabela 1- Parâmetros usados na simulação.

Parâmetros	Símbolo	Valor numérico
HOMO _{doador} - LUMO _{aceitador}	E_{geff}	1,34 eV
Mobilidade-elétron	μ_n	$2,5 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Mobilidade-buraco	μ_p	$3,0 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Taxa de geração	G	$2,7 \times 10^{27} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
Separação inicial par elétron-buraco	a	1,3 nm
Permissividade efetiva do meio	ϵ	$3 \times 10^{-11} \text{ F m}^{-1}$
Taxa de decaimento	k_f	$1,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
Espessura	L	120 nm

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Para a simulação mostrada nas Figuras 4.5 e 4.6, E_{geff} foi de 1,05 eV, as mobilidade do elétron e do buraco foram de $2,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e a espessura foi de 250 nm. Alguns parâmetros mostrados na Tabela 1 estão em unidades diferentes das usadas nesta tese. Isto foi feito apenas para poder comparar a nossa simulação com a de Koster.²³

APÊNDICE D – Cálculos relacionados à aproximação $\sqrt{A} x/2 \ll 1$

Com A sendo definido como $-(\beta^2 - 4\phi k)$, a Equações 30a é reescrita da seguinte forma:

$$n(x) = \frac{-1}{\phi} \times \frac{\exp(\beta/2) [\exp(j\sqrt{A} x/2) - \exp(-j\sqrt{A} x/2)]}{\exp(\beta/2) \left[\frac{1}{\frac{\beta+j\sqrt{A} x}{2}} \exp(j\sqrt{A} x/2) - \frac{1}{\frac{\beta-j\sqrt{A} x}{2}} \exp(-j\sqrt{A} x/2) \right]}, \quad (D1)$$

onde j é a unidade imaginária.

Com a expansão das exponenciais para o caso $\sqrt{A} x/2 \ll 1$, a Equação D1 resulta em:

$$\begin{aligned} n(x) &= \frac{-1}{\phi} \times \frac{[(1+j\sqrt{A} x/2) - (1-j\sqrt{A} x/2)]}{\left[\frac{1}{\frac{(\beta+j\sqrt{A} x)}{2}} (1+j\sqrt{A} x/2) - \frac{1}{\frac{(\beta-j\sqrt{A} x)}{2}} (1-j\sqrt{A} x/2) \right]} \\ &= \frac{-1}{\phi} \times \frac{\left(\frac{\beta^2+A}{4} \right) j\sqrt{A} x}{\left[\frac{(\beta-j\sqrt{A} x)}{2} (1+j\sqrt{A} x/2) - \frac{(\beta+j\sqrt{A} x)}{2} (1-j\sqrt{A} x/2) \right]} \\ &= \frac{-1}{\phi} \times \frac{\left(\frac{\beta^2+A}{4} \right) j\sqrt{A} x}{\left(\frac{\beta}{2} j\sqrt{A} x - j\sqrt{A} \right)} \\ &= \frac{-1}{\phi} \times \frac{\left(\frac{\beta^2+A}{4} \right) x}{\left(\frac{\beta}{2} x - 1 \right)} \\ &= \frac{-1}{\phi} \times \frac{\phi k x}{\left(\frac{\beta}{2} x - 1 \right)} \\ &= - \frac{kx}{\left(\frac{\beta}{2} x - 1 \right)}. \end{aligned} \quad (D2)$$

Substituindo k por $GP/\mu F$ e β por $-(1-P)\gamma C/\mu F$, a Equação D2 é reescrita como:

$$n(x) = \frac{2GPx}{2\mu F + (1-P)\gamma Cx}. \quad (D3)$$

ou seja, a Equação D3 é a Equação 31a do capítulo 4, obtida pela expansão $\sqrt{A} x/2 \ll 1$ para $0 \leq x \leq L$. Resultado análogo é obtido para $p(x)$ (Equação 30b).

Na Figura D-I é mostrada uma simulação do termo $\sqrt{A} L/2$ (maior valor) cujos parâmetros correspondem às condições próximas às de curto circuito para 1 sol.

Figura D-I. Simulação de $\sqrt{A} L/2$ em função de C . μ é igual a $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
Fonte: Elaborada pelo autor.

A linha tracejada indica os valores de carga na condição de curto circuito obtidos experimentalmente para dispositivos semelhantes aos nossos.³⁶ Como observado, a aproximação $\sqrt{A} L/2 \ll 1$ se torna mais válida à medida que a mobilidade aumenta. No sistema P3HT:PCBM, a mobilidade efetiva está entre $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ que resultam em valores de $\sqrt{A} L/2$ compreendidos entre 0,23 e 0,07. Com isso, a validade desta aproximação está relacionada com a mobilidade, ou seja, quanto maior μ , mais confiança teremos em usá-la. Como também observado na Figura D-I, o crescimento de C , a partir de um certo valor, é favorável à esta aproximação, pois à medida que C aumenta, menor será $\sqrt{A} L/2$. A rápida variação observada para valores de C para intensidades além 1 sol, não representa necessariamente um comportamento real, uma vez que o comportamento de C está, evidentemente, ligado ao dos outros parâmetros; mobilidade, intensidade, etc. Resultado semelhante é obtido para altos de campo elétrico.

A seguir é mostrada a equação para $n(x)$ sem a aproximação $\sqrt{A} x/2 \ll 1$.

$$n(x) = \frac{2GP}{\mu F \left[\sqrt{A} \cot\left(\frac{\sqrt{A}x}{2}\right) - \beta \right]} \quad (\text{D4})$$

Obviamente, esta equação apresenta dificuldades para a obtenção de uma equação analítica de J_{ph} , tornando necessário o uso de aproximações como as descritas neste apêndice.

APÊNDICE E – Corrente no ponto de máxima potência

Confirme mencionado na seção 6.2, a corrente no ponto de máxima potência (aqui representada pelo símbolo J_{max}) cresce linearmente com I_o . A Figura E-I apresenta o comportamento de J_{max} em função da intensidade e também, por comparação, o de J_{sc} .

Figura E-I - J_{max} (■) e J_{sc} (■) em função de I_o . Estes resultados foram obtidos para um dispositivo em 300 K.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Como é claramente observado, J_{max} apresenta uma dependência aproximadamente linear com I_o da mesma forma que J_{sc} . Em outras palavras, a recombinação, mesmo no ponto de máximo, ainda é pequena conforme previsto pelo nosso modelo. A Figura E-II apresenta a razão entre J_{max} e J_{sc} sob 1 sol para várias temperaturas. Os resultados correspondem aos do dispositivo OPV-1.

Figura E-II - Corrente no ponto de máxima potência e corrente de curto em função de I_o . Estes resultados foram obtidos do dispositivo OPV-4 em 300 K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura E-II apresenta a razão entre a corrente J_{max} e a corrente de curto circuito para o intervalo de temperatura entre 140K e 300 K cujo comportamento é semelhante ao do fator de preenchimento nesta mesmo intervalo (ver Figura 5.3). A razão entre as magnitudes J_{max} e J_{sc} é pequena para a temperatura de 140 K (em torno 0,54), mas à medida que a temperatura aumenta, ela tende a estabilizar-se no valor de 0,82 em 300 K, onde o fator de preenchimento vale aproximadamente 0,6. Assim, quando mencionamos (capítulo 6) que existem situações onde J_{max} e J_{sc} são próximos, estávamos nos referindo a esta faixa de proximidade observada em 300 K. É interessante notar que a razão entre J_{max} e J_{sc} é próxima 0,5. Este valor é esperado para o caso em que a fotocorrente apresenta um comportamento linear com V_a , pois, em tal caso, é fácil ver que J_{max} equivale à metade de J_{sc} e a tensão correspondente equivale à metade de V_{oc} , que por sua vez resulta em um FF seria de 0,25. Uma curva com esse comportamento parece ser a tendência para temperaturas baixas, como podemos ver na Figura 5.2(b). De acordo com o nosso modelo, este valor de 0,5 é também o valor do parâmetro α para o caso em que há um mecanismo puro de recombinação bimolecular de segunda ordem. Resultados semelhantes aos mostrados neste apêndice são encontrados nos outros dispositivos fabricados para esta tese e também na literatura.

APÊNDICE F – Corrente *versus* intensidade na região do V_{oc} em 100 K

A Figura F-I apresenta os resultados obtidos a partir das medidas de J_L de dois dispositivos para valores de tensão próximo do potencial de circuito aberto em 100 K.

Figura F-I - Valores de corrente para tensões próximos do V_{oc} ($\approx 0,69$ V) em 100 K de dois dispositivos distintos; curva 1(+) e curva 2 (Δ). O ajuste (—) permitiu extrair os valores de alfa considerando, $J_L \propto I_o^\alpha$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores de α aumentaram em relação ao medido na condição SC. Para a curva 1, α variou de 0,77 na condição SC para 0,92 quando V_a está próximo de V_{oc} . Similarmente, a curva 2 mostra que α variou de 0,79 para 0,85. Parece que a redução do campo elétrico teve efeito sobre a dependência da corrente com a intensidade. Este comportamento indica que a corrente não tende a variar com $I_o^{0,5}$. Em temperaturas mais altas, a medição direta da corrente próximo de V_{oc} a partir da curva J-V apresenta dificuldades devido à influência da corrente no escuro ser maior do que em temperaturas baixas. Estes resultados precisam ser melhor explorados.