**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

DOUGLAS JOSÉ COUTINHO

**Estudos sobre fotogeração, efeitos de interfaces
e de transporte de portadores em células solares
orgânicas**

São Carlos
2015

DOUGLAS JOSÉ COUTINHO

**Estudos sobre fotogeração, efeitos de interfaces
e de transporte de portadores em células solares
orgânicas**

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

2015

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

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Coutinho, Douglas José

Estudos sobre fotogeração, efeitos de interfaces e de transporte de portadores em células solares orgânicas / Douglas José Coutinho; orientador Roberto Mendonça Faria - versão corrigida -- São Carlos, 2015. 127 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2015.

1. Células solares orgânicas. 2. Fotocorrente. 3. Modelagem de dispositivo. 4. Efeitos de interface. 5. Tempo-de-voo e foto-CELIV. I. Faria, Roberto Mendonça, orient. II. Título.

Dedico esta tese à minha esposa Simone e aos meus pais Aparecido e Vera, em forma de gratidão por sua compreensão, carinho, apoio e companhia ao longo da elaboração desta tese.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por acreditar que ele tem me guiado até aqui.

À minha esposa Simone e aos meus pais Aparecido e Vera, por serem meus melhores amigos, companheiros, e pela ajuda em todos os momentos.

Sou extremamente grato ao Prof. Roberto Mendonça Faria pelas oportunidades concedidas, pela confiança em mim depositada, pelas orientações e discussões científicas, pela sua amizade, e excelente convivência desde à minha chegada ao Grupo de Polímeros Bernhard Gross (GPBG) em 2009.

Ao Prof. Heinz von Seggern, pela minha orientação durante o meu estágio na Alemanha e participação nos resultados e discussões dos Capítulos 6 e 7 desta tese.

Ao Prof. Gregório Couto Faria pelas colaborações e discussões científicas.

Aos amigos dos “velhos tempos” Alexandre, Giovani, Rafael (KLB) e Washington pelas discussões científicas e agradável convivência. Aos “amigos recentes” do GPBG: Josiani, Edna, Lilian, Livia, Daniel, Fran, Douglas goiano, Caio, Jaciara, Telesp, Giovana, Polenta, Diogo, Simone, Heveline, Sapota, Paulão e Adrian. Quero agradecer aos amigos de Darmstadt que me ajudaram no período em que estive com eles: Manú, Andrea, Paul, Benedikt, Ralf, Stefan, Corinna e Sergey.

Aos técnicos do GPBG: Simone, Níbio, Ademir, Rosângela, Felipe, Marcos Felipe, Bruno, Débora e Bertho.

Agradeço aos professores do IFSC na qual participaram da minha formação durante as disciplinas cursadas e aos técnicos da oficina de ótica e da oficina mecânica.

Agradeço as agências de fomento à pesquisa CNPQ, CAPES, e principalmente à FAPESP pela concessão da bolsa de doutoramento (processo nº 2011/17143-3) e do estágio de pesquisa no exterior (processo nº 2014/02575-3).

Achei fascinante a resposta do
Prof. William D. Phillips (Nobel de Física em 1997) a
um aluno da graduação do IFSC, quando indagado
sobre qual a mensagem que ele gostaria de deixar aos
jovens cientistas brasileiros, disse Phillips:
“Um bom dia é um dia em que se aprende algo novo”.

Prof. William D. Phillips

RESUMO

COUTINHO, D. J. **Estudos sobre fotogeração, efeitos de interfaces e de transporte de portadores em células solares orgânicas**. 2015. 127 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Esta tese teve por objetivo, desde seu início, investigar as propriedades elétricas de um dispositivo ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al, o qual é uma estrutura bem conhecida de célula solar orgânica do tipo de heterojunção de volume (*bulk-heterojunction* – BHJ), e com isso dar uma contribuição à melhora de seu desempenho. Porém, o primeiro passo foi introduzir no Grupo de Polímeros Bernhard Gross, um método eficaz de produzir células solares do tipo BHJ com boa eficiência e reprodutibilidade. Esse primeiro desafio foi alcançado com sucesso. A eficiência (η) de um dispositivo fotovoltaico de multicamadas depende de muitos fatores. Dentre eles, uma boa superposição entre o espectro solar e a curva de absorção da camada absorvedora, uma excelente conversão da energia luminosa em portadores de carga, um eficiente processo de condução e uma perda mínima por recombinação e armadilhamento de portadores. Além disso, a compatibilidade eletrônica entre as interfaces tem um papel fundamental na definição na tensão de circuito aberto (V_{OC}), no valor da corrente de curto-circuito (J_{SC}), e no fator de preenchimento (FF). Baseado nesses efeitos, realizamos uma série de medidas experimentais, que auxiliado por um modelo teórico proporcionaram um estudo detalhado da evolução em função da temperatura da mobilidade dos portadores (μ) e de seu tempo de vida (τ). Os principais experimentos nessa tese foram realizados em diferentes temperaturas (entre 100 e 340 K). Foram eles: medidas de fotocorrente - $J_{ph}(V)$, a técnica de foto-CELIV, e medidas de transiente de fotovoltagem (TPV). Em paralelo, desenvolvemos o modelo teórico para a descrição analítica de $J_{ph}(V)$ que assumiu contatos não-injetores e que o livre caminho médio ($w = \mu\tau F$) de elétrons e buracos eram iguais (F é o campo elétrico). Nos ajustes teórico/experimental usamos a probabilidade de dissociação dos estados de transferência de carga (P) e o produto $\mu\tau$ como parâmetros de ajuste. A condição na qual o livre caminho médio é maior que a espessura da amostra ($w \gg L$) reproduz a corrente de saturação reversa, $J_{sat} = qGPL$, que é concordante com o valor experimental, onde G é a taxa de geração dos éxcitons. Para $w \ll L$, a fotocorrente varia linearmente com o livre caminho médio, ou seja, $J(F) = qGP\mu\tau F$. A comparação entre os resultados experimentais e os teóricos permitiram, além da obtenção da evolução das grandezas μ e τ com a temperatura, estabelecer uma relação efetiva entre os parâmetros da célula (η , J_{SC} , e FF) e as propriedades elétricas da camada ativa P3HT:PCBM. As medidas termo-mecânicas (DMA) forneceram informações adicionais sobre mudanças estruturais da camada ativa, as quais foram correlacionadas com variações dos parâmetros da célula e com fatores de perda. Finalmente, medidas de tempo-de-voo (TOF) e de CELIV foram realizadas para estudos mais detalhados sobre mecanismos de transporte ao longo da camada ativa, a efeitos de injeção pelos eletrodos, e para o entendimento de efeitos de degradação pela ação do oxigênio.

Palavras-chave: Células solares orgânicas. Fotocorrente. Modelagem de dispositivo. Efeitos de interface. Tempo-de-voo e foto-CELIV.

ABSTRACT

COUTINHO, D. J. **Studies about photogeneration, interface effects, and charge carrier transport in organic solar cells.** 2015. 127 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

This thesis aims to investigate electrical characteristics of an ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al device, which is a well-known structure of a bulk-heterojunction (BHJ) organic solar cell, and to contribute to improve its performance. However, the first step was to introduce in the Group of Polymer Bernhard Gross an effective method for producing BHJ solar cells, manufacturing thus devices exhibiting excellent performance and reproducibility. This goal was successfully achieved. The good efficiency (η) of a multilayer photovoltaic cell depends on many factors, including good overlap between the solar spectrum and the light absorbing layer, an excellent conversion of the absorbed light energy in pairs of electronic carriers, efficient charge transport and the minimum losses by recombination or by the action of deep traps for the carriers. Furthermore, the compatibility between electronic interfaces plays a crucial role in defining the open-circuit voltage (V_{OC}) and the value of short-circuit current (J_{SC}), and on the fill factor (FF). Anchored on these effects, we carried out a series of experiments, aided by a theoretical modeling, which provided a detailed study of the temperature evolution of fundamental electric quantities such as carrier mobility (μ) and its lifetime (τ). These studies were performed with the help of different experiments: photocurrent in function of the applied voltage $J_{ph}(V)$, Photo-CELIV technique, and Transient Photovoltage (TPV) measurements, which were carried out at several temperatures in the 100 to 340 K range. In parallel, we developed an analytical model for $J_{ph}(V)$ that assumed non-injecting contacts and equal mean-free-paths for electrons and holes. The theoretical/experimental entities used as fitting parameters were the charge-transfer-state dissociation probability (P) and the $\mu\tau$ product. The condition in which the mean-free-path ($w = \mu\tau F$) is higher the sample thickness (L), the model reproduces the experimental reverse saturation current, $J_{sat} = qGPL$, which is coincident with the experimental value. F is the internal electric field and G is the generation rate of excitons by the absorbed light. When $w \ll L$, $J(F) = qGP\mu\tau F$, which is also coincident with experimental behavior. The confrontation between the experimental results and the theoretical model provided, in addition to the study of the evolution of μ and τ with temperature, to establish a more effective relationship between the parameters (η , J_{SC} , and FF) of the cell and the electrical properties of the P3HT:PCBM active layer. Thermomechanical analysis (DMA) provided additional information of structural changes of active layer, which can be correlated with change in the loss factor and in the cell parameters. Finally, Time-of-Flight (TOF) and CELIV techniques were used in the more accurate study of charge transport along the active layers, effects of injection by the electrodes, and the degradation effect caused by oxygen.

Keywords: Organic solar cells. Photocurrent. Device modelling. Interface effects. Time-of-flight and photo-CELIV.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico mostrando os recordes de eficiência para diversas classes de células solares, desde 1974 até 2015. Os círculos vermelhos representam a evolução na eficiência das células solares orgânicas (OPVs), desde seu surgimento em 2001.	22
Figura 2 - Representação da estrutura de alguns polímeros conjugados, contendo a alternância de ligação simples e dupla entre os átomos de carbono.	26
Figura 3 - a) Esquema dos orbitais sp^2 e p_z e das ligações π e σ dos átomos de carbono; b) degenerescência dos níveis energéticos entre dois átomos de carbono; c) degenerescência dos orbitais ligantes (π^-) e anti-ligantes (π^+) em função do número de átomos de carbono; e d) esquema de uma cadeia polimérica com segmentos conjugados e da quebra de conjugação.	27
Figura 4 - Representação de uma cadeia conjugada do carbono seguindo a desigualdade de Peierls e sua representação do diagrama de energia.	28
Figura 5 - Esquema de um pólaron negativo e um positivo na estrutura química do PPV, juntamente com os diagramas de energia criados pelos defeitos: éxciton, pólaron positivo e pólaron negativo.	29
Figura 6 - Esquema do transporte de um elétron por saltos entre estados localizados, com uma distribuição de estados do tipo gaussiana. Em vermelho é destacado o nível de transporte, na qual a probabilidade de salto entre os estados localizados é maior.	30
Figura 7 - Injeção de carga do metal para o semicondutor de acordo com o modelo de a) Richardson–Schottky, b) Fowler–Nordheim, e c) modelo assumindo a injeção de carga no semicondutor com uma densidade de estados gaussiana.	33
Figura 8 - Processos envolvidos na fotogeração e recombinação de cargas na interface doador/aceitador; a) absorção do fóton, b) transferência do elétron do doador para o aceitador formando o CT-éxciton, c) dissociação do par CT-éxciton, d) transporte de cargas, e) recombinação geminada e f) bimolecular.	34

Figura 9 - Tipos de arquiteturas/estruturas para a construção de uma célula solar orgânica; a) estrutura do tipo bicamada, b) heterojunção de volume (BHJ), e c) estrutura intercalada.	37
Figura 10 - a) Ilustração esquemática da formação do complexo de transferência de carga (<i>CTC-state</i>); b) esquema ilustrando a formação de carga livres com e sem a relação do <i>CT-state</i> (<i>hot exciton</i>).	38
Figura 11 - Representação dos diferentes mecanismos de recombinação bimolecular.	41
Figura 12 - Curva de densidade de corrente em função da tensão aplicada (<i>J-V</i>) realizada em uma célula solar no escuro e sob iluminação. São destacados os parâmetros corrente de curto-circuito J_{SC} , potencial de circuito aberto V_{OC} e o cálculo do fator de preenchimento <i>FF</i>	43
Figura 13 - Representação simplificada dos diagramas de energia de um dispositivo fotovoltaico, mediante a aplicação de um potencial externo aplicado. Em destaque as condições de a) curto-circuito, b) $V < 0$ V, c) condição de circuito aberto, e d) $V > V_{OC}$	44
Figura 14 - Etapas envolvidas na padronização do ITO. a) corte e pré-limpeza dos substratos, b) deposição do fotoresiste, c) exposição à luz ultravioleta, d) imersão no revelador para revelação do fotoresiste, e) corrosão do ITO com solução de HCl e f) remoção do fotoresiste com acetona.	49
Figura 15 - Esquema ilustrativo do processo de evaporação dos contatos metálicos, juntamente com a estrutura final do dispositivo.	51
Figura 16 - Ilustração do simulador solar contendo o filtro AM 1.5G e a extremidade do criostato onde o dispositivo é fixado para as medidas em diferentes temperaturas.	53
Figura 17 - a) Esquema do circuito elétrico para as medidas de CELIV e foto-CELIV, juntamente com as características da rampa de tensão aplicada; b) resposta típica da medida de foto-CELIV, com destaque para as correntes de deslocamento $j(0)$ e fotocorrente Δj ; c) incidência do pulso do laser direcionado ao dispositivo no criostato.	55

Figura 18 - a) Esquema do circuito elétrico para as medidas de transiente de fotovoltagem (TPV), nessa medida o dispositivo é mantido sob iluminação e um pulso de laser adicional é aplicado na amostra; b) resposta típica de uma medida de TPV; c) ilustração mostrando a superposição do feixe da luz branca e do laser.	57
Figura 19 - a) Circuito elétrico para a medida de tempo-de-voo (TOF) e a sequência de pulsos aplicadas no dispositivo; b) resposta típica de uma medida de tempo-de-voo, com destaque para o tempo de trânsito t_{tr} utilizado para o cálculo da mobilidade de carga.	59
Figura 20 - Esquema do equipamento de medida de análise dinâmico-mecânica (DMTA). Nessa medida uma tensão mecânica de caráter oscilatória é aplicada na amostra e o deformação resultante da aplicação da tensão é medida. Através da resposta da amostra as propriedades mecânicas da amostra podem ser obtidas.	61
Figura 21 - a) Resultado experimental e ajustes com os modelos para explicar a curva de fotocorrente em função da voltagem, deduzida por A.M. Goodman e A. Rose; b) primeiro modelo desenvolvido para curva de fotocorrente em células solares orgânicas (BHJ).	64
Figura 22 - Simulação da curva de fotocorrente utilizando o modelo desenvolvido. As linhas em vermelho destacam os regimes linear e de saturação.	69
Figura 23 - a) Arquitetura do dispositivo utilizado para as medidas de J - V , foto-CELIV e TPV; b) Curvas J - V sob iluminação medidas em diferentes temperaturas (100 K a 340 K); c) parâmetros extraídos da curva J - V em função da temperatura de medida.	73
Figura 24 - a) Curvas de transiente de fotovoltagem; b) tempo de vida calculado a partir dos ajustes utilizando a equação 15; c) curvas de foto-CELIV; e d) mobilidade de carga calculada utilizando a equação 14.	74
Figura 25 - a) Curvas de fotocorrente ($J_{ph} = J_L - J_D$) em função da voltagem V , e b) J_{ph} em função da voltagem efetiva $V_0 - V$. As curvas em vermelho são os resultados dos ajustes teóricos pela equação 25.	76
Figura 26 - a) Curvas do produto $\mu\tau$ em função da temperatura obtidos experimentalmente	

e dos ajustes utilizando o modelo desenvolvido e com o modelo de Hecht; b) probabilidade de dissociação P em função da temperatura obtida do ajuste com o modelo desenvolvido (equação 25).....	77
Figura 27 - Valores do fator de preenchimento FF em função do produto $\mu\tau$. A linha em vermelho representa um ajuste com uma função logarítmica.	78
Figura 28 - a) Simulação utilizando a equação 25 para o produto $\mu\tau$ dez vezes maior do que o utilizado no ajuste (curva em vermelho); b) simulação mantendo o produto $\mu\tau$ fixo e aumentando P de 89% para 100%.	79
Figura 29 - a) Medida de análise dinâmico-mecânica em um filme de P3HT:PCBM. Os picos em 175 e 340 K correspondem as transições α e β respectivamente; b) curva de mobilidade em função de $(1000/T)^2$ com o ajuste utilizando o modelo GDM; e c) mobilidade em função de $(1000/T)$ com o ajuste utilizando a equação de Arrhenius.	81
Figura 30 - Diagrama de banda de energia de um metal e um semiconductor intrínseco, a) isolados, b) em equilíbrio térmico, c) em polarização reversa e d) polarização direta.....	87
Figura 31- a) Curva J - V de um dispositivo baseado na arquitetura ITO/P3HT/Ag. No interior da figura é representado o diagrama de nível de energia dos materiais utilizados, obtidos da literatura; b) capacitância medida em função da voltagem aplicada, normalizada pela capacitância geométrica; c) gráfico de $1/C^2$ - V para o cálculo do potencial de contato. Em ambos os gráficos, o potencial de contato calculado foi de 0,47 V.	90
Figura 32 - Medida de TOF utilizando dois pulsos de tensão sequenciais de largura de 30 μ s, e separados por 4 μ s. As medidas foram realizadas aplicando diferentes tensões no modo direto e reverso.....	91
Figura 33 - Transientes de corrente medidos em tensão de 500 a 1000 mV (no modo direto) mostrados em escala logarítmica. As linhas pretas são utilizadas para estimar os tempos de trânsito (indicados pelas setas pretas).	93
Figura 34 - Transientes de corrente apresentados em escala logarítmica, medidos aplicando	

diferentes V_{offset} e mantendo o pulso de tensão em 500 mV (no modo direto).

As linhas pretas são utilizadas para determinar os tempos de trânsito. 94

Figura 35 - Tempo de trânsito em função do inverso da tensão aplicada. O comportamento linear é descrito pela equação mostrada no interior da figura, utilizada para o cálculo da mobilidade de carga. Os pontos representados pelas figuras de diamantes cor verde são os tempos de trânsito calculados com $V_{offset} = 0$ V. Os quadrados azuis são os tempos de trânsito calculados com $V_{offset} \neq 0$ V. O acordo entre as duas curvas mostra que ambos os métodos (utilizando ou não $V_{offset} = 0$ V) podem ser utilizados para determinar o tempo de trânsito. 95

Figura 36 - Dependência da mobilidade de carga no P3HT com o campo elétrico: (à esquerda) a mobilidade em função do campo elétrico aplicado, modelo de pólaron, e (à direita) em função da raiz quadrada do campo elétrico, modelo de Poole-Frenkel..... 96

Figura 37 - Medida de CELIV realizada no dispositivo ITO/P3HT/Ag, aplicando a tensão positiva no a) ITO e b) na Ag. A rampa de tensão dada pela razão entre a voltagem máxima aplicava $V_{m\acute{a}x}$ e o tempo de duração da rampa τ_{rampa} foi variada entre 25000 e 75000 V/s. As setas indicam a região onde a voltagem aplicada no dispositivo é de 0,5 V. É nessa região onde o pico de corrente começa a aparecer..... 100

Figura 38 - a) Curvas de CELIV obtidas utilizando diferentes intervalos de tempo Δt entre as rampas de tensão. b) Quantidade de carga Q extraída na segunda rampa em função do total Q_0 (extraído pela primeira rampa). A linha em vermelho representa o ajuste utilizando uma função exponencial, cuja o tempo característico de recuperação τ_{rec} foi de 230 μ s. 102

Figura 39 - a) Nivelamento dos níveis do ITO e da Ag quando os contatos são mantidos em curto-circuito; b) curvatura dos níveis HOMO e de Fermi do P3HT à medida em que os elétrons são transferidos do P3HT para o ITO; e c) esquema envolvendo os processos de transferência de elétrons do P3HT para o ITO..... 104

Figura 40 - Medida de CELIV realizada no dispositivo ITO/P3HT/Ag, em atmosfera inerte (N₂) e exposta ao ambiente. Inicialmente somente um pico no meio da curva

$J(t)$ é observado, denominado “Pico A”. À medida que o tempo de exposição ao ar aumenta, outro pico denominado “Pico B” surge no início da medida..... 106

Figura 41 - Quantidade de carga calculada para os picos A e B, em função do tempo de exposição. Neste caso, o resultado refere-se a exposição do dispositivo na atmosfera ambiente (umidade de $\approx 50\%$)..... 107

Figura 42 - a) Medidas de CELIV após a exposição ao ambiente; b) quantidade de carga calculada em função do intervalo de tempo Δt . A linha em vermelho representa o ajuste utilizando uma função exponencial. O tempo de recuperação neste caso foi de $12\mu s$ 108

Figura 43 - a) diagrama de bandas do dispositivo ITO/P3HT/Ag antes da exposição ao ambiente, com destaque aos efeitos de oxidação da Ag e de dopagem do P3HT; b) Condição de equilíbrio após um longo período de exposição (acima de 60 minutos)..... 110

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	21
2 PRINCÍPIOS DE FUNCIONAMENTO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS	25
2.1 Formação de bandas energéticas em sistemas conjugados	25
2.2 Condução elétrica em polímeros conjugados	29
2.3 Injeção de carga através da interface metal/semicondutor orgânico	32
2.4 Mecanismos da fotogeração de cargas	33
2.4.1 Absorção de fótons	35
2.4.2 Difusão do éxciton.....	35
2.4.3 Dissociação do éxciton	37
2.4.4 Transporte e coleta de carga	38
2.4.5 Recombinação de carga	39
2.5 Curva de corrente–tensão da célula solar	43
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	47
3.1 Materiais	47
3.2 Fabricação dos dispositivos.....	47
3.2.1 Fotolitografia	47
3.2.2 Preparo das soluções e deposição dos filmes	49
3.2.3 Evaporação térmica	50
3.3 Medida de corrente–tensão (J - V)	51
3.4 Técnica de CELIV e Foto-CELIV.....	53
3.5 Técnica de transiente de fotovoltagem (TPV).....	56
3.6 Técnica de tempo-de-voo (TOF).....	57
3.7 Medida de capacitância em função da voltagem (C - V).....	59
3.8 DMA (análise dinâmico-mecânica).....	60
4 MODELO ANALÍTICO DE FOTOCORRENTE PARA FOTOVOLTAICOS TIPO BHJ.	63

5 ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO ORGÂNICO	71
5.1 Resultados e discussão.....	72
5.1.1 Medidas de corrente por tensão (J-V) sob iluminação (100 mW/cm ²), mobilidade e tempo de vida.....	72
5.1.2 Aplicação do modelo (Capítulo 4)	75
5.1.3 Simulações	79
5.1.4 Efeito do movimento molecular no transporte de carga	80
5.2 Conclusão.....	82
6 TEMPO-DE-VOO EM FILMES FINOS DE P3HT	85
6.1 Princípio de funcionamento (TOF em filmes finos).....	86
6.2 Resultados e discussão.....	89
6.2.1 Influência da amplitude do potencial aplicado	91
6.2.2 Influência do V_{offset} nas medidas do tempo-de-voo	93
6.3 Conclusão.....	97
7 ESTUDO DA DINÂMICA DE CARGAS EM ESTRUTURAS ITO/P3HT/AG.....	99
7.1 Medidas em atmosfera inerte (N ₂)	99
7.1.1 Resultados e discussão	100
7.2 Medidas em atmosfera ambiente	105
7.2.1 Resultados e discussão	106
7.3 Conclusão.....	110
8 CONCLUSÃO	113
REFERÊNCIAS	117
APÊNDICE A.....	127

1 INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas observadas nas últimas décadas têm chamado a atenção das autoridades de todo o mundo, e da comunidade científica em particular, para os perigos iminentes do aquecimento global, ao qual, muito provavelmente, a emissão de gases do efeito estufa contribuem consideravelmente. (1-2) Os chamados gases do efeito estufa (GEE) são compostos principalmente pelo dióxido de carbono (CO_2), pelo metano (CH_4), pelo óxido nitroso (N_2O) e por perfluorcarbonetos (PFC's). Esses gases absorvem a radiação infravermelha emitida principalmente pela superfície terrestre, impossibilitando que o calor seja dissipado para o espaço. De acordo com o relatório de 2013 divulgado pelo IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*), a concentração atual de CO_2 na atmosfera é de 395 ppm. Caso a concentração de CO_2 na atmosfera alcance a concentração de 550 ppm, um aumento de 3°C da temperatura terrestre poderá ser atingido. (2) O aumento dos GEE's está relacionado a queima de combustível fóssil para geração de energia, aquecimento residencial e combustível para veículos. Atualmente, 80,6% do total de energia gerada no mundo é oriunda da queima de combustível fóssil. Dos 19,4% restantes, 2% da geração de energia é de origem nuclear e 17,4% de fontes renováveis. (3) São consideradas fontes de energia renováveis a energia solar, eólica, hidroelétrica, maré, geotérmica, biocombustível e biomassa. É importante destacar que embora renováveis, as fontes de energia oriundas dos biocombustíveis e da biomassa não são consideradas fontes de energia limpa, pois a queima desses materiais também gera os GEE's.

A energia solar é uma das fontes de energia considerada limpa e renovável. Um dos fatores que limita maior participação dessa classe de energia na geração de energia elétrica, é o seu elevado custo quando comparado com suas concorrentes. A comparação entre o custo e o benefício entre as diferentes formas de geração de energia é uma questão complexa. Uma das maneiras mais eficaz para esse cálculo é aquele que utiliza o método LCOE (*Levelized Cost Of Energy*). O LCOE é dado pela razão entre custo total do ciclo de vida útil (instalação + manutenção + taxas) e a quantidade total gerada de energia no ciclo de vida útil. (4) O valor do LCOE para a energia solar fotovoltaica é superior a 15 US cents/Kwh; os valores para o carvão e gás natural são 8 e 6,4 US cents/Kwh, respectivamente. (3-4) Por outro lado, o custo da geração de energia solar tem caído substancialmente nos últimos anos, tornando a energia solar a fonte de energia limpa e renovável mais promissora num futuro próximo. Esse crescimento está diretamente relacionado com o investimento científico na área, cujas pesquisas podem

reduzir o custo de fabricação, através do desenvolvimento novos materiais e novas tecnologias de processamento, sobretudo em células solares.

A células solares de silício compõem a maior parcela dos painéis solares hoje comercializados. Dentro dessa categoria, destacam-se as células solares de silício amorfo e de silício cristalino, cujas eficiências de conversão estão entre 13 e 25 %, respectivamente. Embora os custos estejam sendo reduzidos, pouco aumento na eficiência tem sido alcançado, conforme mostrado na Figura 1. Duas novas classes de células solares têm chamado atenção pelo rápido aumento de eficiência nos últimos anos: as células solares orgânicas (~11%) e as de perovskita (~20%).

Figura 1 - Gráfico mostrando os recordes de eficiência para diversas classes de células solares, desde 1974 até 2015. Os círculos vermelhos representam a evolução na eficiência das células solares orgânicas (OPVs), desde seu surgimento em 2001.

Fonte: National Renewable Energy Laboratory (NREL). (3)

As células solares orgânicas, também conhecidas como dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs), são compostas por materiais que podem ser sintetizados em laboratório, consistindo-se predominantemente de moléculas, sendo o carbono o elemento dominante. Grande parte dos materiais utilizados em OPVs podem ser processados via solução o que permite a produção de baixo custo, e em grande escala, utilizando técnicas como *roll-to-roll* e *spray*. Outra vantagem do processamento a partir de uma solução é que esses semicondutores podem ser aplicados em substratos flexíveis. Um dos problemas que chamam a atenção para

esta classe de dispositivos é a sua degradação. Porém, nos últimos anos a durabilidade das OPVs tem aumentado significativamente devido ao desenvolvimento de novos materiais menos susceptíveis à fotodegradação. Contribuem também a essa melhora de desempenho, o advento da estrutura de OPV invertida, o uso de contatos metálicos mais estáveis, o melhor conhecimento de como cada camada pode influenciar na estabilidade dos dispositivos, a melhora no controle da morfologia das camadas ativas, e os progressos no encapsulamento dos dispositivos. (5)

As células solares orgânicas têm mostrado um excelente progresso nos últimos anos, e com isso demonstrado seu potencial para geração de energia limpa e renovável. As principais motivações devem-se ao fato que nos últimos dez anos, a eficiência de conversão teve grande avanço de praticamente 4% para 11%, e a estabilidade tem aumentando significativamente. Entretanto, há muito o que ser feito para aumentar ainda mais a eficiência e a durabilidade de tais dispositivos, possibilitando também a redução nos custos de fabricação. Essa tese visa dar uma contribuição ao entendimento das relações entre as grandezas microscópicas que definem os mecanismos de fotogeração de portadores e de sua recombinação com parâmetros experimentais que estão associados à eficiência de uma célula solar orgânica do tipo *Bulk-Heterojunction* (heterojunção de volume - BHJ).

Apresentação da tese

Esta tese tem como objetivo investigar as propriedades elétricas de um dispositivo fotovoltaico (célula solar) orgânico, bem como correlacionar essas propriedades com os parâmetros que determinam o desempenho dos dispositivos. Damos início a este estudo com uma introdução sobre as características das moléculas orgânicas e de fenômenos envolvidos na geração, transporte e recombinação de cargas em semicondutores poliméricos. Ainda neste capítulo introdutório (Capítulo 2), apresentamos o princípio de funcionamento de uma célula solar orgânica baseada na heterojunção de volume (BHJ), e como os parâmetros que determinam seu desempenho são extraídos das curvas de corrente-tensão (J - V) aplicada sob iluminação. No Capítulo 3 apresentamos a metodologia para a fabricação dos dispositivos e a descrição das medidas realizadas nesta tese. Para correlacionar os parâmetros de caracterização da célula solar com as propriedades elétricas dos materiais como mobilidade e tempo de vida, desenvolvemos um modelo teórico para o ajuste das curvas de fotocorrente para uma célula solar BHJ, Capítulo 4. No Capítulo 5, aplicamos o modelo desenvolvido para ajustar as curvas

de fotocorrente de um dispositivo com a arquitetura ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al, medidas no intervalo de temperatura entre 100 e 340 K. Neste mesmo dispositivo, foram realizadas as medidas de mobilidade de carga e do seu tempo de vida utilizando as técnicas de foto-CELIV e de TPV. O Capítulo 6 apresenta uma metodologia desenvolvida aqui para a medida de mobilidade de carga em filmes finos de P3HT utilizando um procedimento similar ao do tempo-de-voo (TOF). No Capítulo 7 realizamos um estudo de dinâmica de recuperação de cargas na interface ITO/P3HT utilizando a técnica de CELIV e também, a dinâmica de dopagem do P3HT com moléculas de oxigênio, quando o dispositivo é exposto à atmosfera ambiente.

2 PRINCÍPIOS DE FUNCIONAMENTO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS

2.1 Formação de bandas energéticas em sistemas conjugados

A camada ativa de uma OPV é geralmente composta pela mistura de dois tipos de semicondutores orgânicos, sendo um deles um polímero eletrônico e outro uma molécula orgânica pequena, geralmente um derivado do fulereno. (6) Para que a aplicação em dispositivos fotovoltaicos seja efetiva, esses dois elementos devem formar, em primeiro lugar, uma camada bifásica, termodinamicamente estável, onde o polímero seja um excelente absorvedor de luz na região do visível, e seu parceiro um elemento altamente eletronegativo.

Tanto os semicondutores poliméricos orgânicos quanto as moléculas semicondutoras orgânicas pequenas, possuem características semelhantes em sua estrutura química. A propriedade semicondutora de tais materiais, advém da ligação alternada (dupla e simples) entre os átomos de carbono. O sistema cuja ligação entre os átomos de carbono é do tipo alternada, dá-se o nome de sistema *conjugado*. Os polímeros conjugados são exemplos nas quais esse tipo de ligação é formada. O maior avanço na área de polímeros conjugados ocorreu em 1977 quando MacDiarmid, Heeger e Shirakawa, mostraram que o *poliacetileno*, que é um isolante, torna-se altamente condutor quando exposto ao vapor de cloro, iodo ou bromo. (7-8) No presente caso, a condutividade do *poliacetileno* foi aumentada de 10^{-5} a 10^2 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹. A partir de então, novos polímeros com condutividade intrínseca começaram a serem desenvolvidos, conciliando boa solubilidade e processabilidade. A Figura 2 apresenta alguns exemplos de polímeros conjugados.

Figura 2 - Representação da estrutura de alguns polímeros conjugados, contendo a alternância de ligação simples e dupla entre os átomos de carbono.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Em sistemas conjugados, as propriedades optoeletrônicas são provenientes principalmente da ligação carbono-carbono da cadeia principal. Nesses sistemas, a configuração adotada pelos átomos de carbono é aquela em que os orbitais eletrônicos sp^2 formam um triângulo em um plano, e os orbitais eletrônicos p_z estão perpendiculares a esse plano. A superposição dos orbitais sp^2 dá origem à ligação σ ; por outro lado, a superposição dos orbitais p_z , dá origem a ligação π . Nos polímeros em geral, o *gap* energético entre os orbitais ocupados ligantes (HOMO) σ^+ e orbitais desocupados antiligantes (LUMO) σ^- é muito elevado (superior a 4 eV); energia que está além da região visível do espectro. Essa grande distância energética entre σ^+ e σ^- não permite a condução de carga, conferindo a propriedade de isolante elétrico. Entretanto, a diferença entre o HOMO e o LUMO das ligações π dos polímeros conjugados é bem menor, e em algumas moléculas ficando entre 1,5 e 2 eV, ou seja, situada na região visível do espectro. Além disso, à temperatura ambiente, o HOMO e LUMO podem estar semipreenchidos, resultando na propriedade semicondutora ou condutora. A Figura 3a ilustra a ligação entre dois átomos de carbono gerando as ligações σ e π , bem como a formação dos orbitais ligantes e antiligantes resultante da hibridização dos orbitais sp^2 e p_z . Figura 3b.

Figura 3 - a) Esquema dos orbitais sp^2 e p_z e das ligações π e σ dos átomos de carbono; b) degenerescência dos níveis energéticos entre dois átomos de carbono; c) degenerescência dos orbitais ligantes (π^-) e anti-ligantes (π^+) em função do número de átomos de carbono; e d) esquema de uma cadeia polimérica com segmentos conjugados e da quebra de conjugação.

Fonte: Adaptada de ATKINS; JONES. (9)

No caso em que os átomos de carbono formam grandes moléculas (polímeros), os elétrons que participam da ligação π são deslocalizados, e a deslocalização eletrônica pode se estender por longos trechos da macromolécula. Na ligação entre duas unidades monoméricas, esses níveis energéticos, obedecendo ao efeito de degenerescência e do princípio da exclusão de Pauli, gera a ocupação dos níveis dos orbitais moleculares formados, e à medida que a cadeia cresce, em direção à uma estrutura polimérica, esses níveis tendem a bandas, que na nomenclatura molecular definem o HOMO e o LUMO. A distância entre estes dois níveis é denominada de energia do *gap* (E_g), como está representado na Figura 3c. Esse *gap* energético é responsável pelas propriedades semicondutoras das moléculas. Comprimento de conjugação é o nome dado à extensão da deslocalização eletrônica na molécula. O comprimento de conjugação pode ser limitado em um polímero principalmente devido à torção da cadeia principal, além de outros defeitos. Essas torções podem estar relacionadas à quebra de ligação no processo de síntese, influências da cadeia lateral, solvente, temperatura e presença de íons

dissolvidos. Dessa forma, ao longo de uma cadeia, existem segmentos com diferentes tamanhos de conjugação, conforme Figura 3d.

Do ponto de vista da estrutura eletrônica a conjugação numa cadeia polimérica gera um *gap* entre os orbitais HOMO e LUMO, que conferem ao polímero as características de um sistema semiconductor. A Figura 4, usando como exemplo o trans-poliacetileno, que a dimerização (comprimento das ligações dupla ser menor que as das ligações simples) leva a abertura do *gap* na relação energética $\varepsilon(k)$ em função do número de onda k .

Figura 4 - Representação de uma cadeia conjugada do carbono seguindo a desigualdade de Peierls e sua representação do diagrama de energia.

Fonte: Adaptada de PEIERLS. (10)

A condução elétrica nos polímeros conjugados se dá através de portadores positivos e/ou negativos. A interação eletrostática desses portadores com a estrutura molecular causa nela uma deformação, e como consequência, aumento na massa efetiva dos portadores. Portanto, os portadores são, na verdade, pólarons positivos e negativos, que usualmente são denominados de quase-partículas. A Figura 5, usando a estrutura do PPV, mostra as representações energéticas de um estado singlete excitado (éxciton), que é instável, e dos estados de pólaron positivo e pólaron negativo.

Figura 5 - Esquema de um pólaron negativo e um positivo na estrutura química do PPV, juntamente com os diagramas de energia criados pelos defeitos: éxciton, pólaron positivo e pólaron negativo.

Fonte: Adaptada de SANTOS. (11)

2.2 Condução elétrica em polímeros conjugados

Os dispositivos optoeletrônicos, como diodos emissores de luz e os fotovoltaicos, requerem um bom controle do transporte de cargas para que o dispositivo tenha uma boa performance. O conhecimento dos processos que determinam o transporte de carga é de fundamental importância para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades elétricas mais adequadas. A mobilidade de carga é um parâmetro intrínseco do material que diz o quão eficiente é o transporte de carga sob a ação de um campo elétrico externo. A equação (1) define a mobilidade de carga como sendo a razão entre o módulo da velocidade da carga e do campo elétrico aplicado. (12-13)

$$\vec{v} = \mu \vec{E} \quad (1)$$

Em polímeros conjugados, a mobilidade de carga entretanto, não é uma grandeza do material bem definida como no caso dos semicondutores cristalinos inorgânicos, pois depende de vários fatores tais como: empacotamento molecular, desordem energética e morfológica, presença de impurezas, temperatura, campo elétrico, densidade de carga, tamanho/peso molecular e pressão. (14) A mobilidade de carga em semicondutores orgânicos, é em grande parte, muito menor que em semicondutores cristalinos inorgânicos, sendo um dos fatores

limitantes atualmente para a aplicação de tais dispositivos em larga escala. A principal razão para a baixa mobilidade de carga nos semicondutores orgânicos é a desordem energética dos estados eletrônicos. A aleatoriedade da estrutura, no caso de polímeros, implica no movimento de carga em um meio bastante rugoso energeticamente, que resulta numa distribuição de densidade de estados (DOS) na qual a carga se move. Hoje considera-se que a distribuição gaussiana de densidade de estados é a mais provável na descrição da estrutura eletrônica de filmes de polímeros conjugados. Portanto, processos de relaxação e excitação térmica tornam-se fatores limitantes para o movimento de carga. A definição da mobilidade de carga torna-se ainda mais complexa levando-se em consideração o domínio temporal da detecção. Por exemplo, na escala temporal de aproximadamente 100fs, a mobilidade de carga na cadeia principal (*intracadeia*) é alta (até $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) (12) e controlada pela largura da banda do polímero. Quando a carga encontra uma imperfeição, o movimento na cadeia é retardado e controlado pela desordem *intercadeia*. A mobilidade *macroscópica* (efetiva) é então limitada pelos saltos das cargas entre cadeias e/ou segmentos das cadeias. A Figura 6 ilustra os processos pelas quais as cargas passam para se moverem em um sistema desordenado, em considerando-se distribuições gaussianas de densidades de estado, caso típico dos polímeros conjugados.

Figura 6 - Esquema do transporte de um elétron por saltos entre estados localizados, com uma distribuição de estados do tipo gaussiana. Em vermelho é destacado o nível de transporte, na qual a probabilidade de salto entre os estados localizados é maior.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O transporte de carga em um sistema desordenado ocorre portanto, por meio de saltos (*hopping*) de um estado eletrônico para outro. Os saltos entre estados eletrônicos ocorrem pela combinação de tunelamento e por ativação térmica (assistido por *fônons*). Os modelos de Rudolph A. Marcus (15) e Miller-Abrahams (16), são geralmente utilizados para calcular a taxa

de saltos entre estados eletrônicos. A Figura 6 ilustra o princípio básico de funcionamento dos modelos descritos por Marcus e Miller-Abrahams. A equação (2) apresenta a taxa de salto entre dois estados energéticos E_i e E_j , separados pela distância r_{ij} , deduzido por Miller-Abrahams.

$$\begin{aligned} v_{ij} &= v_0 \cdot \exp(-\gamma r_{ij}) \cdot \exp\left[-\left(\frac{\Delta E_{ij}}{kT}\right)\right], \quad \text{se } E_i < E_j \\ v_{ij} &= v_0 \cdot \exp(-\gamma r_{ij}), \quad \text{se } E_i > E_j \end{aligned} \quad (2)$$

Na equação (2), v_0 é a frequência de escape e γ é o parâmetro que representa o quão fácil a carga pode “*tunelar*” a distância r_{ij} . De fato, o primeiro termo exponencial da equação (2) representa o termo de tunelamento e o segundo termo exponencial, a ativação térmica. Aplicando a taxa de saltos entre estados eletrônicos proposta por Miller-Abrahams em um sistema com desordem espacial e energética, Heinz Bässler propôs a equação de mobilidade de carga para sistemas desordenados, assumindo que o sistema possui um perfil de densidade de estados do tipo gaussiana. Esse modelo é geralmente conhecido como modelo de desordem gaussiana ou simplesmente GDM. (17) A equação de mobilidade proposta por Bässler é descrita pela equação (3).

$$\begin{aligned} \mu(T, F) &= \mu_\infty \cdot \exp\left[-\left(\frac{2\sigma}{3kT}\right)^2\right] \cdot \exp\{C[(\sigma/kT)^2 - \Sigma^2]\sqrt{F}\}, \quad \text{se } \Sigma \geq 1,5 \\ \mu(T, F) &= \mu_\infty \cdot \exp\left[-\left(\frac{2\sigma}{3kT}\right)^2\right] \cdot \exp\{C[(\sigma/kT)^2 - 2,25]\sqrt{F}\}, \quad \text{se } \Sigma < 1,5 \end{aligned} \quad (3)$$

Na equação acima, μ_∞ é o valor da mobilidade no limite $T \rightarrow \infty$, C é uma constante que está relacionada com o espaçamento da rede, Σ descreve a desordem posicional e σ a desordem energética. Embora o modelo de GDM seja capaz de associar a mobilidade com grandezas microscópicas e conter sua dependência com a temperatura e o campo elétrico aplicado, na prática, o modelo não conseguia ajustar resultados experimentais de mobilidade sob efeito de baixos campos elétricos. Gartsteine Conwell (18) resolveram esse problema levando em consideração correlações espaciais entre os estados vizinhos. Inúmeros modelos têm sido desenvolvidos nos últimos anos a fim de melhorar a correlação entre teoria/experimento, associando a mobilidade com propriedades fundamentais dos materiais.

Parte desses modelos e o histórico de seus desenvolvimentos pode ser encontrado na revisão feita por D. Hertel e H. Bässler. (19)

2.3 Injeção de carga através da interface metal/semicondutor orgânico

Assim como o transporte, a injeção de cargas em dispositivos eletrônicos é de extrema importância para o seu funcionamento adequado. O contato entre um semicondutor e um metal pode ser classificado em três tipos: neutro, bloqueante ou ôhmico. As propriedades que determinam o tipo de contato são a função trabalho do metal (ϕ_m), o nível de Fermi do semicondutor (ϕ_s) e a barreira de injeção para elétron ou buraco $\Delta_{e,h}$. O contato neutro é aquele em que no equilíbrio, não há a presença de cargas na interface. Isso acontece quando $\phi_m = \phi_s$, portanto $\Delta_e = \Delta_h$, no caso de um semicondutor intrínseco. Contato ôhmico é definido como aquele em que a impedância de contato é muito menor do que a impedância de volume do semicondutor. Isso implica que a densidade de carga na interface é muito maior do que no volume do semicondutor, portanto o contato atua como um reservatório de carga. Existem duas maneiras de se obter um contato ôhmico: escolhendo um metal na qual ϕ_m seja próximo ao HOMO/LUMO do semicondutor, ou adicionando moléculas na interface que possam formar dipolos que reduza a barreira para injeção de carga. Contato bloqueante é aquele em que $\Delta_e \gg \Delta_h > 0$ (bloqueador de elétrons) ou $\Delta_h \gg \Delta_e > 0$ (bloqueador de buracos). Nesse tipo de contato, o nivelamento do nível de Fermi dos materiais ocorre pela transferência de elétrons de um material para outro. No lado do semicondutor, a densidade de carga penetra certa distância no semicondutor (W), criando um potencial de contato (V_{BI}). No caso em que, $\phi_s > \phi_m$, os elétrons precisam superar a barreira de potencial (ϕ_B) para adentrar o semicondutor. Por outro lado, os elétrons podem fluir com facilidade do semicondutor para o metal. Por esse motivo esse tipo de contato é chamado de bloqueante ou retificador (Schottky). (20-21)

Em semicondutores cristalinos inorgânicos, os processos mais relevantes no processo de injeção de cargas são dados pela emissão de Richardson–Schottky ou tunelamento de Fowler–Nordheim. No modelo de injeção de Richardson–Schottky, um elétron no metal é termicamente excitado a partir do nível de Fermi do metal, em seguida, o elétron atravessa a região de máximo potencial, Figura 7a. O potencial efetivo é dado pela somatória do potencial eletrostático de Coulomb gerado pela carga imagem e o potencial gerado campo elétrico aplicado. O modelo de Fowler–Nordheim ignora o potencial imagem, portanto, um elétron no metal é injetado no semicondutor via tunelamento em uma barreira energética do tipo triangular.

Essa barreira é dada pelo somatório da barreira de interface e o potencial elétrico aplicado, Figura 7b.

No caso da interface semiconductor orgânico/metal, além da existência de carga imagem no eletrodo metálico e a influência do potencial elétrico aplicado, a desordem energética do material e o transporte de cargas por *hopping* devem ser levados em consideração. Portanto, o elétron inicialmente no metal, é termicamente excitado para estados eletrônicos no semiconductor na qual após a ocupação desse estado o elétron pode ser transferido para outro estado vizinho, Figura 7c. A densidade de estados segue o modelo de GDM e a probabilidade de *hopping* entre um estado e outro é dado pelo modelo de Miller-Abrahams. (18,22-23) Embora os modelos citados incluam grande parte das propriedades da interface semiconductor orgânico/metal, a busca por um modelo único e completo ainda permanece. (12)

Figura 7 - Injeção de carga do metal para o semiconductor de acordo com o modelo de a) Richardson–Schottky, b) Fowler–Nordheim, e c) modelo assumindo a injeção de carga no semiconductor com uma densidade de estados gaussiana.

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.4 Mecanismos da fotogeração de cargas

Nesta seção, serão apresentados os principais mecanismos envolvidos na fotogeração de cargas em células solares orgânicas (OPVs). Serão também apontados os fatores que resultam na perda de eficiência de conversão. A eficiência de conversão final (η) de uma OPV é resultante do produto da eficiência de vários processos tais como: absorção (η_{abs}), difusão do éxciton (η_{dif}), dissociação do éxciton (η_{diss}), transporte de carga (η_{tr}) e coleta de cargas pelo eletrodo (η_{col}). Portanto, a eficiência de conversão é dada pela seguinte equação:

$$\eta = \eta_{abs} \times \eta_{dif} \times \eta_{diss} \times \eta_{tr} \times \eta_{col} \quad (4)$$

A Figura 8 mostra esquematicamente cada um dos mecanismos acima citados, relacionados à eficiência total de uma célula, que ocorrem na sequência das Figura 8a-d.

Figura 8 - Processos envolvidos na fotogeração e recombinação de cargas na interface doador/aceitador; a) absorção do fóton, b) transferência do elétron do doador para o aceitador formando o CT-éxciton, c) dissociação do par CT-éxciton, d) transporte de cargas, e) recombinação geminada e f) bimolecular.

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.4.1 Absorção de fótons

A absorção de luz por um semicondutor tradicional ocorre através da promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução. Para que um fóton proveniente do sol possa ser absorvido pelo semicondutor, a energia do fóton incidente deve possuir energia maior do que o *gap* óptico (E_g) do semicondutor. Nesse sentido, é importante que o semicondutor tenha o E_g pequeno para que o mesmo possa absorver a maior quantidade de luz possível. O silício cristalino possui *gap* óptico de 1,1 eV enquanto o *gap* dos semicondutores orgânicos varia entre 1,5 e 2,5 eV, dependendo da estrutura do polímero ou molécula. O espectro de emissão solar é compreendido entre a região ultravioleta e infravermelho do espectro, entre 300 e 2000 nm. Dessa forma, a absorção do semicondutor é um fator muito importante na eficiência do dispositivo.

Através da absorção do fóton incidente, um éxciton é gerado na molécula doadora, geralmente um polímero conjugado, conforme mostrado na Figura 8a. O éxciton formado é altamente instável, e decai em tempos na escala de picossegundos, causando a recombinação entre os portadores (Figura 8e). Porém, como sua difusão é muito rápida, antes de decair ele move-se até a interface com o elemento eletronegativo e há a transferência do elétron formando o estado de transferência de carga (*Charge Transfer State – CT state*), como mostra a Figura 8b. Esse estado pode dissociar-se, formando pares de cargas livres (Figura 8c), ou podem voltar a se recombinar (Figura 8f).

2.4.2 Difusão do éxciton

Quando um elétron é promovido da banda de valência (HOMO) para a banda de condução (LUMO) do semicondutor, um buraco (ausência de elétron) é gerado na banda de valência (HOMO). O par elétron-buraco ligado, como já mencionado, recebe o nome de éxciton. Os éxcitons podem ser classificados em dois tipos, de acordo com sua energia de ligação: éxciton de Wannier ou de Frenkel. Em semicondutores com alta constante dielétrica, como o silício ($\epsilon^{\text{Si}} \approx 11$), a distância entre o par elétron-buraco é grande, resultando em uma pequena energia de ligação, da ordem de 0,01 eV. Semicondutores cuja energia de ligação é baixa como no caso do silício, o éxciton é preferencialmente do tipo Wannier. Em semicondutores com baixa constante dielétrica, como em semicondutores orgânicos ($\epsilon^{\text{org}} \approx 4$), a energia de ligação é alta (entre 0,2 e 1 eV) resultado na criação de éxcitons extremamente localizados. Esse tipo de éxciton recebe o nome de éxciton de Frenkel. A alta energia de ligação

do éxciton em semicondutores orgânicos resulta em um curto tempo de vida (τ_0) e pequeno comprimento de difusão (L_D). No P3HT, o tempo de vida de 450ps e comprimento de difusão de 3,5 nm, foram medidos por Hai Wang et al. (24) O comprimento de difusão (L_D) e o tempo de vida do éxciton (τ_0) estão relacionados de acordo com a equação (5), onde D é o coeficiente de difusão do material.

$$L_D = \sqrt{D\tau_0} \quad (5)$$

Pelo fato do comprimento de difusão do éxciton ser pequeno em semicondutores orgânicos, a separação de fase entre o polímero (doador de elétrons) e o *fulereno* (aceitador de elétrons) deve ser otimizada. Em termos de separação de fase, três tipos de misturas (heterojunção) são comumente utilizadas: planar, de volume (BHJ) e intercalada, Figura 9. Na arquitetura planar, as duas camadas, de polímero e *fulereno*, são depositadas sequencialmente formando uma interface entre os dois materiais do tipo planar. A primeira célula solar planar formada pelo polímero e *fulereno* foi feita por N.S. Sariciftci et al. (25) Esse tipo de arquitetura possui baixa eficiência de conversão pois a maioria dos éxcitons gerados não conseguem chegar até a interface para serem dissociados pela molécula aceitadora de elétrons. Para aumentar a área interfacial entre os dois materiais, a heterojunção de volume foi proposta por G. Yu e A.J. Heeger. (26) Na heterojunção de volume, o polímero e o *fulereno* são misturados em uma determinada proporção em massa e dissolvidos em um solvente comum. A camada ativa é então formada por uma mistura entre os dois materiais formando uma separação de fase do tipo decomposição espinodal. A maioria das células solares orgânicas atualmente possui esse tipo de arquitetura. Embora o problema da baixa eficiência de difusão do éxciton (η_{dif}) seja significativamente resolvida com a BHJ, a alta separação de fase entre o doador e o aceitador aumenta a probabilidade de recombinação de carga durante o transporte e coleta das cargas pelos eletrodos. A arquitetura intercalada tem como objetivo aumentar a η_{dif} e reduzir a probabilidade de recombinação, porém grandes obstáculos experimentais para se obter o ordenamento dos filmes têm limitado a aplicação dessa arquitetura.

Figura 9 - Tipos de arquiteturas/estruturas para a construção de uma célula solar orgânica; a) estrutura do tipo bicamada, b) heterojunção de volume (BHJ), e c) estrutura intercalada.

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.4.3 Dissociação do éxciton

O processo de dissociação do éxciton ainda é motivo de muita discussão na literatura. Parte da discussão gira em torno da possibilidade da geração de cargas livres a via formação de *hot* ou *relaxed* CT-states. Em seguida, ambos os processos serão discutidos.

Uma vez que o éxciton encontra a interface D/A (doador/aceitador), o mesmo pode se recombinar, ou ser dissociado gerando um elétron e um buraco livre. A dissociação do éxciton se dá inicialmente, pela transferência do elétron do polímero para o *fulereno* via transferência fotoinduzida, pioneiramente demonstrada por N.S. Sariciftci et al. (27) Pelo fato do polímero e o *fulereno* estarem próximos, existe ainda a ligação Coulombiana entre o elétron no *fulereno* e o buraco no polímero. Esse par elétron-buraco ligado recebe o nome de CT-exciton (charge-transfer exciton) ou CT-state (charge-transfer state). (28) Em geral, o CT-state é gerado com excesso de energia térmica (ΔG_{CT}) devido a diferença energética do éxciton e do CT-state, Figura 10. O CT-state gerado com excesso de energia térmica é chamado de *hot* CT-state (CT_n). Nesse estágio, dois efeitos concorrentes podem ocorrer. Primeiro, o *hot* CT-state pode ser dissociado gerando cargas livres (CS), e segundo, pode relaxar termicamente até o CT-state de menor energia, podendo em seguida ser dissociado em cargas livres (CS). A dissociação do éxciton via *hot* CT-state ou *relaxed* CT-state ainda é motivo de discussão na literatura. A dissociação do CT-state pode ocorrer devido o campo elétrico, temperatura, mobilidade, energia de ligação do éxciton, distância entre o doador/aceitador e a desordem dos materiais. (28)

Figura 10 - a) Ilustração esquemática da formação do complexo de transferência de carga (*CTC-state*); b) esquema ilustrando a formação de carga livres com e sem a relação do *CT-state* (*hot exciton*).

Fonte: Adaptado de GAO et al. (28)

O modelo de C.L. Braun (29) é geralmente utilizado para descrever quantitativamente a probabilidade de dissociação do *CT-state* (30-34). Nesse modelo, o *CT-state* é assumido como um éxciton de Wannier e a dependência da taxa de dissociação do par elétron-buraco é descrita pelo modelo de Onsager. (35) A probabilidade de dissociação do *CT-state* é dada por:

$$P(T, F) = \frac{k_{diss}(T, F)}{k_{diss}(T, F) + k_f(T)}, \quad (6)$$

$$k_{diss}(T, F) = \frac{3R}{4\pi a^3} e^{-E_B/k_B T} (1 + b + b^2/3 + \dots)$$

onde R é o termo de recombinação, a é a distância elétron-buraco, F o campo elétrico e $b = q^3 F / (8\pi \epsilon k_B^2 T^2)$.

2.4.4 Transporte e coleta de carga

Conforme discutido na seção 1.2, o transporte de carga em polímeros conjugados é governado pela estrutura química da molécula, pelas interações intra e intercadeia, e também pela desordem energética e morfológica.

A eficiência no transporte de carga é também limitada pela presença de armadilhas (*traps*). Os *traps* são estados energéticos localizados em que a carga permanece mais tempo nesse estado do que participando da condução. (36-37) Os *traps* geram problemas para a eficiência do transporte de carga por reduzir a mobilidade de carga, criar um campo elétrico adicional e reduzir a estabilidade e tempo de operação dos dispositivos. (38) A origem dos *traps*

em semicondutores orgânicos ainda é motivo de bastante discussão. Em geral, sua origem é atribuída a defeitos na cadeia polimérica, impurezas residuais da síntese e contaminação proveniente do ambiente. (39-43) Os *traps* são também classificados quanto a sua profundidade energética, podendo ser armadilhas energeticamente rasas (*shallow traps*) ou profundas (*deep traps*). Os *deep traps* são estados que se encontram abaixo do nível de Fermi do semicondutor, e geralmente estão todos ocupados. As cargas armadilhadas em *deep traps* são dificilmente liberadas para conduzir devido ao alto custo energético para essa liberação. Os *shallow traps* são estados que se encontram próximas ao nível de Fermi do semicondutor. Por estar próximo ao LUMO ou banda de condução, as cargas presas aos *shallow traps* podem ser liberadas com maior facilidade. Dessa forma, os *deep traps* armazenam as cargas enquanto os *shallow traps* apenas modificam a mobilidade de carga por um fator θ , dependendo da relação entre os tempos de vida da carga livre (τ_f) e o tempo de permanência (τ_t) no *trap*. (36)

$$\theta = \frac{\tau_f}{\tau_f + \tau_t} \quad (7)$$

A etapa final de fotoconversão dá-se pela coleta das cargas pelos seus respectivos eletrodos. Se a eficiência de extração de cargas é muito baixa, as cargas se acumulam na interface criando um campo elétrico que limita ainda mais a extração de carga. Essa região resulta também em elevada taxa de recombinação de cargas e leva à redução do fator de preenchimento da OPV e, conseqüentemente, à baixa eficiência de conversão. (44) A função trabalho dos materiais utilizados como contatos elétricos em OPVs, bem como sua condutividade, determina a barreira para injeção ou coleta de cargas. Outro problema de interface é a extração de elétrons (ou buracos) pelo eletrodo errado. (45) Para evitar esse problema, a inclusão de camadas intermediárias transportadoras de elétrons (ou buracos) são utilizadas para criação de contatos seletivos. (46-47)

2.4.5 Recombinação de carga

A recombinação de carga é um dos processos que mais limita a eficiência as células solares em geral. Quando se trata de recombinação de carga em células solares orgânicas, ainda não existe um consenso em relação ao mecanismo exato pelo qual a recombinação ocorre. (48-53) Nesta seção serão apresentados os principais mecanismos utilizados para explicar a recombinação de carga em OPVs.

Na literatura, os tipos de recombinação são classificados em diferentes maneiras. A recombinação pode ser classificada como sendo de 1ª ou 2ª ordem, do tipo monomolecular ou bimolecular e do tipo geminada ou não geminada. (48,54-55) Por não existir um consenso com relação à nomenclatura, a definição de recombinação pode ficar um pouco confusa. Na verdade, o tipo de recombinação pode ser dividido em dois grupos. O primeiro engloba a recombinação de 1ª ordem, monomolecular e geminada. O segundo grupo abrange a recombinação de 2ª ordem, bimolecular e não-geminada. De aqui em diante, o processo de recombinação pertencente ao primeiro grupo será chamado simplesmente de recombinação monomolecular. O processo de recombinação pertencente ao segundo grupo será chamado de recombinação bimolecular.

A recombinação monomolecular é aquela em que as cargas envolvidas no processo de recombinação possui o mesmo éxciton de origem. Esse tipo de recombinação possui comumente cinética de primeira ordem, ou seja:

$$R = \frac{n}{\tau} \quad (8)$$

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

A recombinação bimolecular é aquela em que as cargas envolvidas no processo de recombinação foram geradas a partir de diferentes éxcitons. Esse tipo de recombinação geralmente possui cinética de segunda ordem, porém como no caso da recombinação SRH e via estados intermediários, o mecanismo é de primeira ordem. Esse é um dos motivos pela qual a definição quanto ao tipo de recombinação pode se tornar um pouco confusa ao consultar a literatura. A seguir, os principais tipos de recombinação bimolecular serão apresentados.

O principal modelo de recombinação bimolecular foi desenvolvido por P. Langevin em 1908. (56) O modelo de Langevin foi originalmente desenvolvido para explicar a recombinação de íons carregados em um reservatório. A recombinação ocorre somente se dois íons de cargas opostas se aproximam à uma distância menor do que o raio de captura de Coulomb (r_c).

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T} \quad (9)$$

A taxa de recombinação do modelo de Langevin é dada por:

$$R = \gamma(np - n_i^2),$$

$$\gamma = \frac{q}{\varepsilon\varepsilon_0}(\mu_n + \mu_p) \quad (10)$$

onde γ é a constante de recombinação de Langevin, n e p a densidade de elétrons e buracos respectivamente, n_i a densidade de carga intrínseca, e $\mu_n + \mu_p$ a soma das mobilidades de elétrons e buracos.

Figura 11 - Representação dos diferentes mecanismos de recombinação bimolecular.

Fonte: Adaptado de LAKHWANI et al. (48)

O modelo de Langevin foi bastante utilizado em modelos teóricos para ajustar curvas de corrente por tensão em OLEDs (*Organic Light Emitting Diodes*). Vários trabalhos podem ser encontrados também em OPVs utilizando esse mecanismo, ilustrado na Figura 11a. (53, 57-61) O modelo de Langevin assume que o transporte de ambas as cargas ocorre em um mesmo meio (homogêneo), o que não é o caso do transporte em células solares baseadas na

heterojunção de volume. Em 2006, L.J.A Koster et al.(51) propuseram um modelo na qual a recombinação bimolecular ocorre na interface entre o polímero (doador de elétrons) e o PCBM (aceitador de elétrons), sendo que a taxa de recombinação é dominada pelo portador com menor mobilidade de carga. Ou seja, uma vez que o portador com maior mobilidade atinge a interface D/A, a recombinação só é concretizada quando o portador de carga mais lenta encontra essa interface (Figura 11b), ou seja:

$$\gamma = \frac{q}{\varepsilon \varepsilon_0} \min(\mu_n, \mu_p) \quad (11)$$

R.A. Street et al. propuseram em 2010 um modelo na qual a recombinação ocorre primordialmente via estados de interface. (62) Esse mecanismo supõe que existem estados gerados impurezas ou defeitos com energia dentro do *gap* energético e que estão localizados principalmente nas interfaces. Esses estados podem funcionar como armadilhas de cargas e também como centros de recombinação. Nesse caso a cinética de recombinação é de primeira ordem pois a densidade de estados é maior do que a densidade de carga (Figura 11c). Outro modelo para explicar a recombinação em célula solares de heterojunção de volume é o de Shockley-Read-Hall (SRH). Este modelo foi inicialmente proposto por W. Shockley, W.T. Read e R.N Hall em 1952. (63-64) Esse modelo consiste na recombinação de carga por intermédio de armadilhas. A cinética desse tipo de recombinação é do tipo de primeira ordem (Figura 11d). S.R. Cowan et al. mostraram que a recombinação SRH é predominante em OPVs baseada na heterojunção de volume. Curvas de corrente por tensão puderam ser modeladas utilizando esse formalismo porém próximo a região de potencial de circuito aberto o processo dominante é a de recombinação de segunda ordem. (55) G.J. Adriaenssens e V.I. Arkhipov propuseram em 1997 um modelo para calcular a recombinação bimolecular em semicondutores desordenados (Figura 11e). Foi incluído nesse modelo efeitos de acúmulo de carga espacial e desordem energética, dando origem a flutuações espacial do potencial elétrico visto pelas cargas dentro do material. (65) A partir desse modelo uma nova expressão para a constante de recombinação γ foi deduzida.

$$\gamma = \frac{2\pi\Delta E}{kT} \frac{q}{\varepsilon \varepsilon_0} \exp\left(\frac{-2\Delta E}{kT}\right) \quad (12)$$

Na equação 12, ΔE é a amplitude do potencial em um meio efetivo, por exemplo uma blenda polímero/fulereno. Em caso de semicondutores desordenados ΔE deve assumir uma distribuição energética e não apenas um termo constante. Baseado em modelagem teórica e medidas de espectroscopia de absorção transiente (TAS), J. Nelson propôs em 2003 um modelo para recombinação de carga em células solares orgânicas baseadas na BHJ. (66) Neste modelo a taxa de recombinação de carga é limitada pela difusão de cargas positivas que se recombina com os elétrons fixos no PCBM, Figura 11f.

2.5 Curva de corrente–tensão da célula solar

A eficiência de uma célula solar é calculada como sendo a razão entre a potência elétrica máxima gerada pelo dispositivo e a potência luminosa. A potência elétrica é obtida através de medidas de corrente por tensão (J - V) sob iluminação. A Figura 12 representa a resposta elétrica de uma célula solar caracterizada no escuro e sob iluminação. Em destaque são mostrados os parâmetros obtidos da curva J - V , como o fator de preenchimento (FF), a corrente de curto-circuito (J_{SC}), o potencial de circuito aberto (V_{OC}), e o ponto de máxima potência com as coordenadas (V_m , J_m). A eficiência é calculada utilizando a equação 13.

Figura 12 - Curva de densidade de corrente em função da tensão aplicada (J - V) realizada em uma célula solar no escuro e sob iluminação. São destacados os parâmetros corrente de curto-circuito J_{SC} , potencial de circuito aberto V_{OC} e o cálculo do fator de preenchimento FF .

Fonte: Elaborada pelo autor.

$$\eta = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{I_0} \quad (13)$$

A intensidade luminosa I_0 utilizada para testes de células solares foi padronizada em 1970 tendo seu valor de 100 mW/cm^2 . Esse valor corresponde ao espectro solar medido com um zênite de $48,2^\circ$. O ângulo está relacionado com o comprimento efetivo da camada atmosférica terrestre. (67-68)

Como pode ser observado na Figura 12, a resposta elétrica de uma célula solar é semelhante à de um diodo (retificador de corrente). Em modo reverso ($V < 0$) e no escuro, a corrente é de pequena amplitude. Porém, no modo direto ($V > 0$) a corrente aumenta abruptamente. Esse comportamento ocorre devido à injeção de cargas facilitada pela proximidade da função trabalho do catodo com a banda de condução (LUMO) do semiconductor.

Figura 13 - Representação simplificada dos diagramas de energia de um dispositivo fotovoltaico, mediante a aplicação de um potencial externo aplicado. Em destaque as condições de a) curto-circuito, b) $V < 0 \text{ V}$, c) condição de circuito aberto, e d) $V > V_{oc}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

De maneira simplificada, os níveis energéticos de uma célula solar são mostrados na Figura 13. No modo reverso (Figura 13b), a barreira de injeção de elétrons a partir do ITO (óxido condutor transparente) é da ordem do *gap*, portanto a probabilidade de injeção é muito pequena. O mesmo ocorre para a injeção de buracos pelo Alumínio. No modo direto (Figura

13d) a barreira de injeção de buracos pelo ITO é pequena, possibilitando a injeção através dessa interface. De maneira análoga elétrons são injetados no semicondutor pelo Al. Devido a diferença de função trabalho entre o ITO e o Al, cargas são trocadas pelos materiais para que a equalização dos níveis energéticos ocorra. A situação de equilíbrio é mostrada na Figura 13a. Devido ao acúmulo de carga nos contatos elétricos, um campo elétrico interno é estabelecido. Sob iluminação, cargas livres são fotogeradas e transportadas até os contatos elétricos por meio deste campo elétrico interno. A fotocorrente que surge quando a tensão elétrica externa é nula é chamada de corrente de curto-circuito (J_{SC}). Aplicando uma tensão positiva nos contatos e mantendo a célula solar sob iluminação, o campo interno é reduzido. Quando o campo externo se iguala o interno, nenhuma fotocorrente é observada pois não havendo campo elétrico todas cargas fotogeradas se recombinam. A tensão aplicada na qual a fotocorrente é zero é chamada de potencial de circuito aberto (V_{OC}), Figura 13c.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

As medidas realizadas nessa tese compõem o período de doutoramento realizado no grupo polímeros Bernhard Gross no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC-USP) e do estágio de pesquisa no exterior realizado no grupo de materiais eletrônicos da universidade tecnológica de Darmstadt (TU-Darmstadt) – Alemanha. Em particular, as medidas do Capítulo 6 foram todas realizadas na TU-Darmstadt. As medidas contidas nos demais capítulos foram realizadas no IFSC-USP.

3.1 Materiais

Os materiais utilizados na confecção dos dispositivos apresentados no Capítulo 5 desta tese são descritos como segue. Os substratos de vidro contendo uma fina camada de um óxido condutor transparente (ITO – óxido de índio dopado com estanho) foram adquiridos comercialmente da Delta Technologies. A espessura dessa camada é de ~120 nm e a resistência de folha entre 8 e 12 Ω/sq . A blenda contendo poli(3,4-etilenodióxido-tiofeno):poliestireno-sulfonado (PEDOT:PSS) em dispersão aquosa foi adquirida comercialmente da Baytron. A condutividade elétrica em filmes finos produzidos a partir dessa solução pode chegar até 1000 S/cm. A solução pronta para uso (Plexcore PV 1000 Ink System) contendo a mistura do polímero regioregular poli(3-hexiltiofeno (rr-P3HT) e o derivado do fulereno, butirato de metila do fenil- C_{60} (PC_{61}BM) em proporção de 1:1 em massa, dissolvida em 1,2-diclorobenzeno (ODCB), foi adquirida da Aldrich. O rr-P3HT (massa molar $M_n = 45 \text{ kg/mol}$ e polidispersividade $M_w/M_n = 2$) utilizados nos dispositivos dos Capítulos 6 e 7 foi adquirido da Aldrich e utilizado sem purificação.

3.2 Fabricação dos dispositivos

3.2.1 Fotolitografia

Nesta tese implantamos o sistema de fotolitografia para a padronização do ITO. A fotolitografia possui algumas vantagens sobre o processo antigo de padronização do ITO. Cada substrato inicialmente possuía dimensões de 12 mm $\times$ 21 mm e a possibilidade de fabricar de 3 a 4 dispositivos com área ativa de 10 mm². O processo de decapagem do ITO era feito

delimitando-se uma faixa central com fitas adesivas e posteriormente, removendo o ITO (previamente coberto com solução aquosa de Zinco) da área indesejada mediante a imersão dos substratos em uma solução aquosa de HCl (3 Molar). A desvantagem deste método é a imprecisão na delimitação da área ativa e o alto tempo de execução. As novas dimensões dos substratos são de 15 mm $\times$ 21 mm sendo que cada substrato contém seis dispositivos individuais para teste, com área ativa de 4,5 mm². Pelo fato de não conter etapas manuais a fotolitografia permite preparar vários substratos de maneira simultânea reduzindo o tempo de execução. Outra vantagem é que as amostras no fim do processo são idênticas. O processo todo requer seis itens: o fotoresiste, a máscara de sombra, a lâmpada ultravioleta, o ácido (HCl), revelador e acetona. O fotoresiste utilizado é o AZ 1512 e o revelador utilizado é o AZ 300MIF, ambos comercializados pela AZ *electronic materials*. O desenho da máscara de sombra foi desenvolvido utilizando o software SolidWorks. O desenho foi enviado a uma empresa internacional especializada na confecção de cortes de objetos de pequenas dimensões com laser. As etapas envolvidas na padronização do ITO são descritas a seguir.

Inicialmente as amostras são cortadas com as dimensões de 15 mm $\times$ 21 mm e é feita uma pré-limpeza dos substratos (banho ultrassônico) com detergente, acetona e álcool isopropílico subsequentemente, por 10 minutos cada, Figura 14a. Dessa etapa em diante, todo processo é feito com iluminação do laboratório sem componentes do espectro entre o azul e o ultravioleta. O fotoresiste é depositado sobre as amostras utilizando a técnica de *spin-casting* a 3000 rpm durante 20 segundos, resultando em filmes de aproximadamente 2 μ m, Figura 14b. Em seguida, a máscara de sombra é colocada sobre as amostras proibindo que a luz ultravioleta atinja as regiões indesejadas, Figura 14c. A exposição à luz ultravioleta é realizada durante dois minutos. Após essa etapa, um tratamento térmico é realizado à temperatura de 120°C durante três minutos para remover totalmente o solvente e melhorar a adesão do fotoresiste ao ITO. Feito o tratamento, as amostras são mergulhadas no revelador para remover o fotoresiste da região onde houve exposição à luz (Figura 14d). No passo seguinte, o ITO é removido através da corrosão pelo ácido clorídrico concentrado (HCl). Então, as amostras são enxaguadas com água para remoção do excesso de ácido e o fotoresiste restante é removido com acetona. Para finalizar, uma nova limpeza com detergente, acetona e álcool isopropílico é feita novamente conforme descrito anteriormente.

Figura 14 - Etapas envolvidas na padronização do ITO. a) corte e pré-limpeza dos substratos, b) deposição do fotoresiste, c) exposição à luz ultravioleta, d) imersão no revelador para revelação do fotoresiste, e) corrosão do ITO com solução de HCl e f) remoção do fotoresiste com acetona.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.2 Preparo das soluções e deposição dos filmes

Os dispositivos fabricados no Capítulo 5 possuem as seguintes arquiteturas: ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al e ITO/P3HT:PCBM/Au. Após a padronização e limpeza do ITO, foi realizado o tratamento de superfície do ITO, através da exposição à luz ultravioleta durante 10 minutos. Esse tratamento é chamado de UV-ozônio pois a luz ultravioleta ao ser absorvida pelos átomos de oxigênio (O_2) gera ozônio (O_3). Os átomos de ozônio por sua vez têm a capacidade de remover os átomos de carbono existentes na superfície do ITO. Esse tratamento também aumenta o ângulo de contato entre a solução de PEDOT:PSS e o ITO, o que melhora a qualidade dos filmes de PEDOT:PSS. (69) Antes da deposição, a solução de PEDOT:PSS é filtrada utilizando um filtro de PTFE com tamanho de poro de $0,45\ \mu m$. O filme de PEDOT:PSS ($\sim 30\ nm$) é depositado sobre o ITO utilizando a técnica de *spin-casting* na frequência de 2000 rpm durante 60 segundos. Após a deposição do PEDOT:PSS os substratos são transferidos para a *glovebox* onde os filmes de PEDOT:PSS são tratados

termicamente a 120°C por 10 minutos. A camada ativa foi formada a partir da deposição por *spin-casting* durante quatro minutos na frequência de rotação de 400 rpm e 10 segundos na frequência de 3000 rpm. Os filmes depositados seguindo este procedimento possuem espessura de ~285 nm. Após a secagem do filme, foi realizado um tratamento térmico colocando os substratos sobre o *hotplate* a 140°C durante 5 minutos.

Os dispositivos fabricados nos Capítulos 6 e 7 possuem a seguinte arquitetura: ITO/P3HT/Ag. A limpeza dos substratos segue o procedimento descrito anteriormente. A solução de P3HT foi preparada na concentração de 20 mg/mL em 1,2-Diclorobenzeno (ODCB). A solução foi depositada por *spin-casting* na frequência de 500 rpm durante três minutos. Os filmes depositados seguindo este procedimento possuem espessura de ~130 nm.

3.2.3 Evaporação térmica

A última etapa da fabricação dos dispositivos é a evaporação dos contatos metálicos. Inicialmente as amostras são encaixadas em um suporte contendo uma máscara metálica (máscara de sombra) para que o metal atinja somente as áreas desejadas. O suporte contendo as amostras e a máscara de sombra são fixados no topo da câmara de evaporação. Em seguida é feito vácuo (pressão de $\sim 10^{-6}$ mbar) no interior da campânula através da bomba turbomolecular. A evaporação metálica é feita através do aquecimento do filamento ou cadinho. A taxa de evaporação e espessura do filme é monitorado em tempo real pelo medidor de espessura (cristal de quartzo). O esquema da evaporadora e de um dispositivo contendo o contato metálico já evaporado são mostrados na Figura 15. Os metais evaporados, a taxa de evaporação e a espessura dos filmes são apresentados na Tabela 1.

Figura 15 - Esquema ilustrativo do processo de evaporação dos contatos metálicos, juntamente com a estrutura final do dispositivo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 1 - Metais evaporados para a fabricação dos dispositivos, juntamente com a taxa de evaporação utilizada e a espessura final da camada metálica.

Metal	Taxa ($\text{\AA}/\text{s}$)	Espessura (nm)
Ca	1	40
Al	1	70
Ag	0,5	50
Au	0,5	50

Fonte:Elaborada pelo autor.

3.3 Medida de corrente–tensão (J - V)

As medidas de corrente-tensão (J - V) sob iluminação que são apresentadas no Capítulo 5 foram realizadas para a obtenção dos parâmetros J_{SC} , V_{OC} , FF e eficiência dos dispositivos. Após a evaporação metálica o dispositivo é transferido da *glovebox* para um porta-amostra na qual o dispositivo é mantido em atmosfera inerte. O porta-amostra contém uma janela ótica e conectores elétricos para que cada dispositivo (de 1 à 6) possa ser acessado individualmente. A medida J - V é feita conectando os terminais do eletrômetro (Keithley 2400) ao do dispositivo, conforme Figura 16. As medidas de J - V sob iluminação são feitas utilizando um simulador solar Oriel class AAA. O simulador solar consiste de uma lâmpada de xenônio ligada à uma fonte de

corrente e tensão para o controle da potência luminosa. Para uniformizar a intensidade de luz no plano de medida, a luz passa por um integrador óptico e uma lente colimadora. Pelo fato do espectro da lâmpada de xenônio não ser igual ao espectro solar, um filtro (AM 1.5G) é utilizado para que a radiação espectral fique similar a solar. A irradiância ($I_0 = 100 \text{ mW/cm}^2$) dada pela razão entre a potência luminosa total e a área iluminada é medida utilizando um medidor de potência da Ophir, fixado à uma distância d da lente colimadora. Feito o ajuste da irradiância, o porta-amostra é fixado de tal forma que a amostra fique a mesma distância d da lente colimadora. Para as medidas J - V sob iluminação e em diferentes temperaturas, a amostra é transferida para o criostato (Janis), e a iluminação é feita por um LED de emissão branca para evitar o aquecimento por radiação infravermelho. A intensidade do LED é ajustada para que a fotocorrente do dispositivo seja a mesma quando obtida pela iluminação com o simulador solar. O criostato consiste de um sistema de refrigeração baseado no ciclo de Gifford-McMahon. Nesse ciclo o gás hélio é comprimido e durante sua expansão ocorre a retirada de calor do ambiente (resfriamento). Esse ciclo é repetido inúmeras vezes e a temperatura de resfriamento pode chegar até 4 K. A troca de calor entre a amostra e o sistema de refrigeração é feita através de um suporte de cobre na qual a amostra é fixada. Para minimizar a troca de calor com o ambiente, o “dedo-frio” do criostato e a amostra são envolvidos com um tubo cilíndrico contendo janelas óticas, mantendo seu interior sob pressão de 10^{-3} mbar, Figura 16. O controle de temperatura é feito através da leitura de temperatura medida por um sensor em contato com o suporte de cobre e pelo aquecimento do suporte por uma resistência elétrica. A potência dissipada pela resistência e a medida de temperatura são feitos pelo controlador de temperatura Lakeshore 331. A caracterização J - V dos dispositivos do Capítulo 6 foi feita utilizando um eletrômetro HP 35665A, e toda caracterização foi feita mantendo a amostra no interior da *glovebox* com concentração de água e oxigênio inferior à 1 ppm. Já os dispositivos do Capítulo 7 foram caracterizados em atmosfera inerte (interior do porta-amostra) e em atmosfera ambiente (exposto ao ar), utilizando o eletrômetro Keithley 2400. Para as medidas em atmosfera ambiente a janela ótica foi removida para permitir a entrada de oxigênio.

Figura 16 - Ilustração do simulador solar contendo o filtro AM 1.5G e a extremidade do criostato onde o dispositivo é fixado para as medidas em diferentes temperaturas.

Fonte: Adaptada de NEWPORT. (70)

3.4 Técnica de CELIV e Foto-CELIV

A técnica de extração de carga através da aplicação de uma rampa de tensão em função do tempo (CELIV) foi inventada por G. Juska et al. no ano 2000. (71) Essa técnica foi inicialmente desenvolvida para medir a mobilidade de carga de semicondutores inorgânicos dopados. Quatro anos mais tarde, R. Österbacka et al. desenvolveram a técnica de foto-CELIV para medida de mobilidade de carga de semicondutores com baixa condutividade elétrica. (72) Nessa tese a técnica CELIV foi utilizada para o estudo de dopagem do P3HT por oxigênio, apresentado no Capítulo 7, e a técnica de Foto-CELIV para medida de mobilidade de carga na blenda P3HT:PCBM, apresentada no Capítulo 5.

Na medida de CELIV, um gerador de ondas arbitrárias (Agilent 33522A) é programado para aplicar duas rampas de tensão separadas por um intervalo de tempo Δt . A taxa de aumento da tensão aplicada A é dada pela razão entre a tensão máxima aplicada $V_{máx}$ e o tempo de duração da rampa τ_{rampa} . Essa sequência de rampas é aplicada no dispositivo com uma frequência de 10 Hz para que o sinal coletado seja constituído de uma média de várias aquisições. O transiente de corrente é amplificado utilizando um amplificador de corrente ultrarrápido da FEMTO modelo DHPA-100 e a medida do transiente de corrente é feita por um osciloscópio (Agilent Technologies DSO3202A) com resistência de entrada de 50 Ω . Tanto

para as medidas de CELIV quanto Foto-CELIV, é necessário que a injeção de cargas pelos eletrodos seja evitada, para isso a polarização do dispositivo é feita no modo reverso (positivo no Ca/Al ou Ag e negativo no ITO). O esquema das rampas de tensão e da montagem do circuito são mostrados na Figura 17a.

Para a medida de Foto-CELIV, antes do início da rampa de voltagem, um pulso de laser é aplicado no dispositivo para geração de excesso de cargas na camada ativa. O tempo decorrido entre o pulso do laser e o início da rampa de tensão é chamado de tempo de *delay* (τ_{delay}). O laser utilizado foi um laser de corante (MNL 100 – LTB Berlin) com duração de pulso de 3ns e comprimento de onda de 590 nm. Um transiente típico de Foto-CELIV é apresentado na Figura 17b. Devido à fotogeração de cargas, um pico de corrente é observado e sua amplitude máxima é dada pela grandeza Δj . Quando todas as cargas são extraídas, somente a corrente de deslocamento com magnitude $j(0)$ é observada durante a aplicação da rampa. A mobilidade de carga é calculada utilizando a equação 14, onde L é a espessura da camada ativa, $t_{m\acute{a}x}$ é o tempo onde ocorre o pico de extração e A é a taxa de aumento da voltagem. Os parâmetros τ_{delay} e A , foram ajustados para cada temperatura para manter a razão $\Delta j/j(0)$ aproximadamente a mesma, a tabela contendo esses valores á apresenta no apêndice desta tese.

Em alguns casos faz-se necessário a aplicação de uma voltagem V_{offset} com o objetivo de anular o potencial de circuito aberto V_{OC} gerado devido a fotogeração de cargas. Porém, em OPVs os contatos são aproximadamente ôhmicos e a aplicação do V_{offset} resulta na injeção de uma quantidade muito grande de carga. Para contornar esse problema, A. Baumann et al. desenvolveram uma técnica chamada OTRACE na qual a voltagem V_{offset} decai exponencialmente com o tempo. (73) Dessa forma, a voltagem V_{offset} próxima ao início da aplicação da rampa é muito menor do que o potencial de circuito aberto. Em nossas medidas, utilizamos tempos de *delay*, entre 250 e 40 μ s, logo a voltagem V_{offset} deve ser bem pequena. Para evitar a alta injeção de cargas e devido ao longo tempo de *delay*, a voltagem V_{offset} aplicada para a medida de mobilidade no dispositivo com arquitetura ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al, foi igual a zero. Para checar a validade dessa metodologia, a medida de mobilidade também foi feita na arquitetura ITO/P3HT:PCBM/Au, e os resultados serão discutidos no Capítulo 5. As medidas de Foto-CELIV em diferentes temperaturas foram realizadas na mesma amostra utilizada na medida de J - V , mantida dentro do criostato conforme Figura 17c. Para as medidas de CELIV apresentadas no Capítulo 7, a arquitetura do dispositivo é ITO/P3HT/Ag, e o intervalo de tempo Δt entre as duas rampas de tensão foi variado entre 1 e 2048 μ s.

$$\mu = \frac{2L^2}{3At_{m\acute{a}x}^2 \left[1 + 0,36 \frac{\Delta j}{j(0)} \right]} \quad (14)$$

Figura 17 - a) Esquema do circuito eltrico para as medidas de CELIV e foto-CELIV, juntamente com as caractersticas da rampa de tenso aplicada; b) resposta tpica da medida de foto-CELIV, com destaque para as correntes de deslocamento $j(0)$ e fotocorrente Δj ; c) incidncia do pulso do laser direcionado ao dispositivo no criostato.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.5 Técnica de transiente de fotovoltagem (TPV)

A técnica de transiente de fotovoltagem (TPV) foi utilizada para medir o tempo vida de cargas em OPVs pela primeira vez em 2008 por C.G. Shuttle et al. (74) Nessa técnica o dispositivo fotovoltaico é mantido na condição de circuito aberto, através da iluminação com luz branca constante e conectando o dispositivo à entrada do osciloscópio com resistência de 1 MΩ. Em um determinado instante, o pulso de laser é aplicado no dispositivo para geração de um excesso de carga na camada ativa (Figura 18a). Ao retornar à condição de equilíbrio as cargas geram um transiente de fotovoltagem medido pelo osciloscópio (Figura 18b). Através do ajuste exponencial do decaimento da fotovoltagem, o tempo de vida τ das cargas é calculado, equação 15. O laser utilizado e suas configurações utilizadas foram as mesmas da medida de foto-CELIV. As medidas de tempo de vida em diferentes temperaturas foram realizadas na mesma amostra da medida de foto-CELIV e caracterização J - V e a iluminação constante equivalente a 100 mW/cm² foi feita utilizando o LED de emissão branca.

$$V(t) = V_{OC} + \Delta V e^{-t/\tau} \quad (15)$$

Figura 18 - a) Esquema do circuito elétrico para as medidas de transiente de fotovoltagem (TPV), nessa medida o dispositivo é mantido sob iluminação e um pulso de laser adicional é aplicado na amostra; b) resposta típica de uma medida de TPV; c) ilustração mostrando a superposição do feixe da luz branca e do laser.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.6 Técnica de tempo-de-voo (TOF)

A técnica de tempo-de-voo (TOF) é uma das técnicas mais utilizadas para medida de mobilidade de carga, e sua montagem experimental se assemelha à utilizada no Foto-CELIV, diferindo na voltagem aplicada, que é constante no caso do TOF. Uma das condições para realização da medida de TOF é que as cargas fotogeradas estejam próximas da interface. No caso de polímeros a penetração da luz é, em geral, maior do que a espessura da camada ativa, dessa maneira exige-se que a camada ativa tenha espessura superior a $1\text{ }\mu\text{m}$. No Capítulo 6, apresentaremos uma maneira de medir o tempo-de-voo de cargas presentes na interface

ITO/P3HT. Nesse caso, é possível calcular a mobilidade de cargas utilizando a técnica de TOF em filmes finos sem o uso de excitação ótica. A técnica consiste na aplicação de dois pulsos de voltagem de largura τ_{pulso} (30 μ s) e com amplitude $V_{m\acute{a}x}$. Essa sequência de pulsos é aplicada no dispositivo com uma frequência de 100 Hz para que o sinal coletado seja constituído de uma média de várias aquisições. O tempo entre os dois pulsos Δt pode ser modificado para se estudar o retorno a condição de equilíbrio uma vez que as cargas são removidas pelo primeiro pulso. O circuito elétrico e o esquema da sequência de pulsos para medida de tempo-de-voo são mostrados na Figura 19a. Os pulsos são gerados por um gerador de ondas arbitrárias modelo HP33120A e o transiente de corrente é amplificado utilizando um amplificador de ganho variável de alta velocidade (FEMTO DHPCA-100). A corrente é medida por um osciloscópio Tektronix (TDS5052B) através da queda de tensão em um resistor 50 Ω . A Figura 19b apresenta um transiente típico da medida de TOF. Sempre que um pulso de tensão é aplicado no dispositivo é observado uma corrente de deslocamento com um decaimento exponencial no tempo característico igual a RC , onde R é a resistência do circuito e C a capacitância do dispositivo. Quando existe trânsito de cargas de um lado ao outro do dispositivo, uma corrente adicional é observada, contendo um patamar de corrente, e em seguida, uma queda abrupta. O tempo de transito t_{tr} é estimado pela intersecção entre duas retas paralelas ao patamar e a queda da corrente conforme ilustrado na Figura 19b. A mobilidade de carga é calculada utilizando a equação 16, onde L é a espessura da camada ativa, t_{tr} o tempo de trânsito e $V_{m\acute{a}x}$ a voltagem aplicada.

$$\mu = \frac{L^2}{V_{m\acute{a}x} t_{tr}} \quad (16)$$

Figura 19 - a) Circuito elétrico para a medida de tempo-de-voo (TOF) e a sequência de pulsos aplicadas no dispositivo; b) resposta típica de uma medida de tempo-de-voo, com destaque para o tempo de trânsito t_{tr} utilizado para o cálculo da mobilidade de carga.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.7 Medida de capacitância em função da voltagem (C-V)

A medida de capacitância em função da voltagem aplicada apresentada no Capítulo 6 foi realizada utilizando um analisador de impedância Solartron 1260. A medida consiste na aplicação de uma voltagem do tipo $V(t) = V_0 e^{i\omega t}$, e a corrente $I(t)$ é medida. A impedância Z^* é uma grandeza complexa dada pela razão $V(t)/I(t)$, podendo ser representada pela somatória da parte real e imaginária da seguinte forma: $Z^* = Z'(\omega) + iZ''(\omega)$. A capacitância é calculada em função das impedâncias real e complexa utilizando a equação 17.

$$C = \frac{1}{\omega} \left(\frac{Z''^2}{Z'^2 + Z''^2} \right) \quad (17)$$

Para a obtenção da curva C-V é adicionada uma voltagem V constante à $V(t)$, e a medida de C é feita para cada valor de V . A frequência ω utilizada foi 1 kHz e a amplitude V_0 foi de 100 mV. É importante destacar também que as medidas foram realizadas no interior da *glovebox* (atmosfera inerte).

3.8 DMA (análise dinâmico-mecânica)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) tem como objetivo correlacionar as propriedades mecânicas com movimentos moleculares. As propriedades mecânicas são obtidas através da aplicação de uma deformação ou tensão mecânica oscilatória, e da medida de deformação do material. (75-76) O módulo de armazenamento E' e o módulo de perda E'' são definidos em função da amplitude da deformação ε_0 , tensão σ_0 e fase δ , da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} E' &= (\sigma_0/\varepsilon_0) \cos \delta \\ E'' &= (\sigma_0/\varepsilon_0) \sin \delta \end{aligned} \quad (18)$$

A Figura 20 apresenta uma resposta ilustrativa do módulo de armazenamento E' , e $\tan \delta = E''/E'$, em função da temperatura. No exemplo da Figura 20 é possível identificar a temperatura de fusão T_m e as transições α , β e γ . A fusão e a transição α , geralmente são identificadas com uma alta queda do módulo de armazenamento E' (ou elevado pico na curva de $\tan \delta$; porém, a transição α é uma característica de regiões/materiais amorfos e a fusão de regiões/materiais cristalinos. As transições β e γ são bem menos intensas do que a fusão e a transição α . A transição α (T_g) para polímeros amorfos, é resultante de movimentos moleculares a longas distâncias, que envolvem os segmentos da cadeia principal. Nessa transição o polímero passa de um comportamento rígido para elastomérico (borracha). Já as relaxações β , γ , etc., envolvem movimentos moleculares mais localizados, devido à baixa mobilidade das cadeias para temperaturas abaixo da T_g . Esse tipo de movimento pode ocorrer em pequenos segmentos da cadeia principal ou em grupos laterais. (75)

A medida DMA apresentada no Capítulo 5 foi realizada em um filme auto sustentado de P3HT:PCBM produzido por *casting* tendo espessura de aproximadamente 28 μm e dimensões de 5 mm $\times$ 7 mm. A medida foi realizada utilizando o analisador dinâmico-mecânico Netzsche DMA 242C, no modo de tensão com amplitude σ_0 de 10 μm e frequência ω de 1 e 10 Hz. O intervalo de temperatura de medida foi de 100 a 360 K.

Figura 20 - Esquema do equipamento de medida de análise dinâmico-mecânica (DMTA). Nessa medida uma tensão mecânica de caráter oscilatória é aplicada na amostra e o deformação resultante da aplicação da tensão é medida. Através da resposta da amostra as propriedades mecânicas da amostra podem ser obtidas.

Fonte: Adaptada de K.P. Menard. (76)

4 MODELO ANALÍTICO DE FOTOCORRENTE PARA FOTOVOLTAICOS TIPO BHJ

Neste capítulo é apresentado o modelo analítico desenvolvido para ajustar as curvas de fotocorrente de um dispositivo fotovoltaico orgânico (OPV) baseado na heterojunção de volume (BHJ). O modelo desenvolvido será utilizado no próximo capítulo para correlacionar os parâmetros que são extraídos da caracterização J - V tais como V_{OC} , FF , J_{SC} e eficiência, com as propriedades elétricas fundamentais como mobilidade de carga e seu tempo de vida. Baseando-se no modelo desenvolvido, discutiremos possíveis maneiras de aumentar a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos. No parágrafo abaixo, iniciaremos a contextualização citando trabalhos anteriores envolvendo modelagem de fotocorrente para dispositivos fotovoltaicos em geral, bem como alguns modelos já existentes na literatura para fotovoltaicos orgânicos.

Alguns modelos utilizados para simular curvas de fotocorrente surgiram antes mesmo da primeira BHJ, em 1995. (26) Em 1964, A. Many estudou o efeito de altos campos elétricos sobre a condução em CdS (sulfeto de cádmio). Através de medidas de fotocorrente em função da voltagem, para diferentes intensidades de luz, Many desenvolveu modelos analíticos para ajustar as curvas de fotocorrente. No regime de baixa tensão a fotocorrente varia linearmente com a voltagem aplicada, enquanto que no regime de alta tensão, a fotocorrente é constante. Isso acontece porque no regime de baixa tensão o livre caminho médio das cargas ($\mu\tau F$ - produto da mobilidade, tempo de vida e campo elétrico) é menor do que a espessura L , já no regime de saturação, $\mu\tau F \gg L$. A.M. Goodman e A. Rose desenvolveram em 1971 um modelo de extração de carga uniformemente gerada para o caso de contatos não injetores. (77) Em regime de baixa voltagem a fotocorrente também aumenta linearmente com a voltagem, $J \propto V$. Em regime intermediário ocorre uma transição na qual a corrente passa do regime linear para $J \propto V^{1/2}$. Para altas voltagens a fotocorrente é independente da voltagem, esse regime é chamado de regime de saturação e é igual a qGL , onde G é taxa de geração de par elétron-buraco. R. Sokel e R.C. Hughes em 1982 desenvolveram um modelo analítico e um numérico para explicar a curva de fotocorrente em função da voltagem para o SiO₂. (78) A Figura 21a apresenta o resultado do modelo analítico (equação 19) e numérico, desenvolvidos por Sokel e Hughes, em excelente acordo com o resultado experimental. É possível também identificar os regimes linear

e de saturação. Assim como no modelo de Goodman e Rose, para valores de alta voltagem, a corrente de saturação é dada por qGL .

Figura 21 - a) Resultado experimental e ajustes com os modelos para explicar a curva de fotocorrente em função da voltagem, deduzida por A.M. Goodman e A. Rose; b) primeiro modelo desenvolvido para curva de fotocorrente em células solares orgânicas (BHJ).

Fonte: a) GOODMAN; ROSE (77), b) MIHAILETCHI et al. (79)

$$J_{ph} = qGL \left[\frac{\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) + 1}{\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1} - \frac{2kT}{qV} \right] \quad (19)$$

Em 2004, V.D. Mihailetschi et al. desenvolveram o primeiro modelo teórico para o ajuste da fotocorrente para um dispositivo fotovoltaico orgânico baseado na BHJ. (79) Foi observado que para um dispositivo contendo a blenda OC₁C₁₀-PPV:PCBM, a fotocorrente não satura com a voltagem, algo que os modelos até o momento não previam, Figura 21b. Os autores concluíram que para altos valores de campo elétrico, a geração de elétrons e buracos livres

depende também do campo elétrico. A geração dependente do campo foi associada com a probabilidade de dissociação do CT-éxciton, de modo que a taxa de geração G é dada por $G = G_{\text{máx}}P(T, F)$, onde P é a probabilidade de dissociação descrita pelo modelo de L. Onsager (80) e C.L. Braun. (29)

Vários modelos considerando efeitos de carga espacial, contatos injetores, dependência da taxa de geração de éxciton com a posição e diferentes cinéticas de recombinação, foram publicados desde então, a fim de melhor entender a fotogeração de cargas em BHJ. (55,57,62,81-86) Apesar do surgimento recente de modelos para explicar a dependência da fotocorrente com a voltagem – $J_{ph}(V)$ – em células BHJ, a equação que melhor permite uma análise da curva e dos parâmetros fundamentais de uma célula fotovoltaica (corrente de curto-circuito, voltagem de circuito aberto, fator de preenchimento e eficiência) ainda é a estabelecida por K. Hecht em 1932: (87-88)

$$J_{ph}(F) = 2qGP\mu\tau F \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{L}{2\mu\tau F} \right] \right\} \quad (20)$$

A equação de Hecht, desenvolvida para explicar efeitos de radiação sobre os mecanismos de condução em semicondutores e isolantes, apesar de se ajustar bem às curvas experimentais $J_{ph}(V)$, principalmente nos regimes de alto e de baixo campo interno, fornece valores discrepantes das grandezas fundamentais que definem o transporte eletrônico ao longo da camada ativa do dispositivo. Isso será mostrado e discutido no capítulo seguinte. Portanto, por se tratar de um tema ainda em discussão, propomos nesse capítulo o desenvolvimento de um modelo analítico de fotocorrente para um dispositivo fotovoltaico orgânico baseado na heterojunção de volume. Nesse modelo, a fotocorrente depende de características elétricas e óticas fundamentais como a mobilidade e o tempo de vida da carga, a taxa de geração de geração e a probabilidade de dissociação do CT-éxciton.

Desenvolvimento do modelo

Conforme discutido na seção 2.4, eficiência final depende da eficiência de processos individuais como absorção da luz, difusão do éxciton (η_{dif}), dissociação do CT-éxciton (η_{diss}), transporte (η_{tr}) e coleta de carga (η_{col}). Dentre essas etapas, as maiores perdas se encontram na absorção de luz, dissociação do CT-éxciton e o transporte de carga. O modelo abordará os dois últimos processos, pois a eficiência de absorção é limitada pelo *gap* óptico do material, de tal

modo que o aumento dessa eficiência depende do desenvolvimento de novos materiais com maior aproveitamento da absorção de luz do espectro solar.

Assumimos que a taxa de geração do par elétron-buraco (G) na interface entre o doador (polímero) e aceitador (fulereno) de elétrons (D/A), ou seja, a quantidade de CT-éxciton fotogerada, é uniformemente distribuída por todo o volume da camada ativa. Simulações levando em conta a absorção da luz pelas camadas do dispositivo e a reflexão pelo cátodo, mostram que o perfil de geração de éxciton no interior da camada ativa não é uniforme. (57) Entretanto, essa variação é pequena, entre 0,25 e $1,25 \times 10^{19} \text{ m}^{-2} \text{ nm}^{-1} \text{ s}^{-1}$, o que permite considerar que a taxa de geração G seja constante. (89)

Consideramos também que o produto da mobilidade de carga e o tempo de vida dos elétrons e dos buracos possui o mesmo valor. G. Li et al. mediram a mobilidade de elétron e buraco individualmente utilizando a técnica de tempo-de-voe em um dispositivo similar ao fabricado neste trabalho. Os autores mostram que devido o tratamento térmico, a razão entre a mobilidade de elétron e buraco é de aproximadamente 1,5. Portanto, o transporte de carga na blenda P3HT:PCBM (1:1) pode ser considerado balanceado. (90)

O primeiro passo para o desenvolvimento do modelo dá-se pela formulação da equação de continuidade para elétrons e buracos, mostrada na equação 21. Os termos G e R são relativos à geração e recombinação, respectivamente.

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(z, t)}{\partial t} &= \frac{1}{q} \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_n(z, t) + G_n(z, t) - R_n(z, t) \\ \frac{\partial p(z, t)}{\partial t} &= -\frac{1}{q} \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_p(z, t) + G_p(z, t) - R_p(z, t) \end{aligned} \quad (21)$$

A equação da continuidade (equação 21) descreve o balanço entre a geração, transporte e recombinação de cargas. Em células solares em geral, deseja-se que a geração seja a mais alta possível e que a recombinação de cargas não ocorra. A geração de cargas livres, em células solares orgânicas - BHJ, ocorre quando o par elétron-buraco (CT-éxciton) é dissociado, e a quantidade de carga livre fotogerada é portanto dada pelo produto GP , onde P é a probabilidade de dissociação do CT-éxciton. Uma vez que a carga é dissociada a mesma passa a se mover e contribuir para a fotocorrente, essa contribuição chega ao fim, ou quando a carga é coletada pelo eletrodo, ou capturada por uma armadilha. Consideramos que a partir da separação, as cargas livres não podem mais voltar a gerar o par CT-éxciton, ou seja, a recombinação geminada não ocorre. A recombinação de cargas em OPVs baseada na BHJ ainda é tema de

bastante discussão, conforme apresentado na seção 2.4.5. Recentemente, a recombinação via armadilhas na interface D/A tem sido considerada como a mais provável. (52,55,62,91) As origens dessas armadilhas ainda não são bem conhecidas, porém podem estar relacionadas a impurezas dos materiais ou a defeitos que bloqueiam a percolação para o transporte e coleta das cargas. Não havendo percolação de P3HT (PCBM) de um lado a outro da camada ativa, por exemplo, ao encontrar a interface entre o P3HT e o PCBM, o buraco (elétron) fica imobilizado. Quando uma carga cai em uma armadilha de interface, inicialmente neutra, a armadilha torna-se então em um centro de recombinação. A carga fica presa nessa armadilha até que uma carga de sinal oposto entre em seu raio de interação, e a recombinação ocorra. Esse mecanismo, característico de recombinação não-geminada, foi inicialmente descrito por Shockley-Read-Hall (SRH) em 1952. (63), (64) Em nosso modelo assumimos a recombinação do tipo SRH, onde a taxa de recombinação é dada pela razão entre a densidade de carga e seu tempo de vida, portanto, respeitando uma cinética de primeira ordem para a recombinação. O tempo de vida é definido aqui como o tempo em que a carga contribui para a fotocorrente, ou seja, desde o momento de sua geração (dissociação do CT-éxciton) até o seu aprisionamento em uma armadilha de interface ou recombinação por um centro de recombinação. Logo, a equação 21 passa a ser reescrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} GP - \frac{n}{\tau} &= \mu F \frac{dn}{dz} \\ GP - \frac{p}{\tau} &= -\mu F \frac{dp}{dz} \end{aligned} \quad (22)$$

Em $z = 0$, a densidade de elétrons, $n(0)$, é igual a zero; em $z = L$, $p(L) = 0$, logo as densidades de carga em função de z ficam da seguinte forma:

$$\begin{aligned} n(z) &= GP\tau \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-z}{\mu\tau F}\right) \right\} \\ p(z) &= GP\tau \left\{ 1 - \exp\left(\frac{z-L}{\mu\tau F}\right) \right\} \end{aligned} \quad (23)$$

A densidade de fotocorrente é obtida integrando a densidade de carga ao longo da espessura da camada ativa.

$$J_{ph} = J_n + J_p = \frac{q\mu F}{L} \int_0^L [n(z) + p(z)] dz \quad (24)$$

A equação final a ser utilizada nos ajustes é dada por:

$$J_{ph} = 2qGP\mu\tau F \left\{ \frac{\mu\tau F \left[\exp\left(\frac{-L}{\mu\tau F}\right) - 1 \right] + L}{L} \right\} \quad (25)$$

Na equação acima, o livre caminho médio $w = \mu\tau F$, corresponde à distância que uma carga percorre sob a ação do campo elétrico F durante o tempo de vida τ . Quando $w \gg L$ (fazendo a expansão de Taylor até segunda ordem), a equação 25 se torna independente de F . Essa corrente chamada de corrente saturação (J_{sat}) é igual a $qGPL$. Esse limite, que acontece quando o campo no interior da camada ativa é alto, mostra que a fotocorrente depende única e exclusivamente da geração dos portadores, portanto dos materiais que compõem essa camada e da intensidade da luz incidente. Nesse caso, as grandezas intrínsecas à camada, que governam o processo de condução, não definem o valor máximo que pode ser alcançado por uma célula BHJ.

Por outro lado, no regime de baixas tensões, isto é quando a tensão externa aplicada aproxima-se da voltagem de compensação V_0 , ou seja no limite $w \ll L$, a fotocorrente é igual a $qGP\mu\tau F$, ou seja, varia linearmente com a voltagem, onde $F = (V - V_0)/L$. Nessa aproximação a fotocorrente varia linearmente também com o livre caminho médio w , sendo que essa região (regime linear) corresponde aquela próxima à tensão de circuito aberto V_{OC} . O valor de $J_{sat} = qGPL$ resultante desse modelo, está em total acordo com os resultados de outros modelos já descritos na introdução deste capítulo. A Figura 22 apresenta uma simulação utilizando a equação 25, com destaque para a região linear e de saturação.

A equação 25 é de grande valor para o estudo detalhado da curva de fotocorrente $J_{ph}(V)$, para várias temperaturas, e também para o estudo dos parâmetros que definem as características de uma célula solar em função da temperatura. No próximo capítulo iremos aplicar o modelo desenvolvido para ajustar as curvas de fotocorrente de um dispositivo fotovoltaico orgânico produzido no nosso laboratório com o intuito de estudar as propriedades elétricas de tal dispositivo, bem como correlacionar tais propriedades com o desempenho do dispositivo.

Figura 22 - Simulação da curva de fotocorrente utilizando o modelo desenvolvido. As linhas em vermelho destacam os regimes linear e de saturação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5 ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO ORGÂNICO

Conforme discutido nos capítulos anteriores, a eficiência de conversão de uma célula solar depende da eficiência de vários mecanismos físicos individuais, tais como: absorção de luz, geração do éxciton, difusão do éxciton, transferência de elétron entre os elementos doador e aceitador (D/A), dissociação do par CTC-éxciton, e finalmente do transporte e da coleta de cargas pelos eletrodos. Uma das principais perdas em fotovoltaicos orgânicos (OPVs) de heterojunção de volume (BHJ) é devido à recombinação entre os portadores que foram previamente gerados pela mesma unidade molecular (*geminate recombination*). Nesse caso a unidade é o estado “ligado” formado pela carga positiva situada no doador e a negativa no aceitador (*Charge Transfer State* – CTC). Segundo o que já tem sido publicado na literatura, a probabilidade de dissociação P dos CTCs pode variar entre 40% a 100%, dependendo do tamanho do éxciton, da separação de fase entre polímero e o fulereno, e de suas respectivas afinidades eletrônicas. (92-93) Outra importante perda em BHJ-OPV, ocorre durante o transporte das cargas em suas respectivas fases (D/A), até sua coleta pelos seus respectivos eletrodos. Em um sistema eficiente, toda carga fotogerada consegue ser coletada pelos eletrodos, porém, devido à baixa mobilidade de carga e a presença de armadilhas e centros de recombinação, essa eficiência é reduzida significativamente. J. Guo et al. estimaram a eficiência de coleta para blendas contendo P3HT (regioregular e não-regioregular) e PCBM, variando entre 15 e 91%. (93) Em relação ao transporte e recombinação das cargas, a mobilidade μ e o tempo de vida τ , são elementos considerados fundamentais no processo de transporte ao longo da camada ativa do dispositivo e para determinar o desempenho das células BHJ-OPVs.

Neste capítulo estudaremos as propriedades elétricas de uma OPV baseada na arquitetura de heterojunção de volume (BHJ). Através da aplicação do modelo desenvolvido no capítulo anterior, juntamente com medidas de fotocorrente (J - V), mobilidade e tempo de vida de carga, discutiremos as implicações dessas propriedades elétricas fundamentais na performance do dispositivo, especificamente nos parâmetros J_{SC} , FF , V_{OC} e η . A caracterização do dispositivo é feita mantendo-se a intensidade de luz equivalente a um sol (100 mW/cm^2) e variando-se a temperatura da amostra entre 100 e 340 K. Nesta mesma etapa, são realizadas as medidas de tempo de vida, utilizando a técnica de TPV – fotovoltagem transiente, e da mobilidade de carga através da técnica de foto-CELIV. O produto da mobilidade e do tempo de

vida, obtido experimentalmente, é comparado com o teórico (equação 25) por meio dos ajustes da curva J - V . Medidas de Análise dinâmico-mecânica (DMA) também é apresentada para correlacionar as propriedades mecânicas com as elétricas.

5.1 Resultados e discussão

5.1.1 Medidas de corrente por tensão (J - V) sob iluminação (100 mW/cm^2), mobilidade e tempo de vida

Iniciaremos esse estudo apresentando a caracterização da célula solar (medida J - V), a medida de mobilidade μ , o tempo de vida τ , e a aplicação do modelo teórico para o ajuste da fotocorrente, para diferentes temperaturas. Todas as medidas serão realizadas na estrutura mostrada na Figura 23a. O dispositivo foi fabricado conforme descrito na seção 3.2 e os detalhes da medida de fotocorrente em função da tensão aplicada são descritos na seção 3.3. Na Figura 23b são apresentadas as curvas J - V sob iluminação da célula fotovoltaica medida em diferentes temperaturas, de 100 K a 340 K. Os parâmetros J_{SC} , FF , V_{OC} e η obtidos das curvas J - V , são mostrados na Figura 23c. À medida em que a temperatura do dispositivo aumenta, a corrente de curto-circuito (J_{SC}) cresce de 2,9 para $8,7 \text{ mA/cm}^2$, o fator de preenchimento (FF) passa de 30 para 63%, enquanto que, o potencial de circuito aberto (V_{OC}), diminui de 0,7 para 0,56 V. A eficiência total da célula, calculada pela equação 13, passa de 0,6 para 3,1%. No intervalo de temperatura estudado, o aumento de J_{SC} foi de 3 vezes, o FF de 2 vezes e a eficiência de 5 vezes, enquanto que V_{OC} teve uma redução de aproximadamente 0.8. Todos os parâmetros apresentam uma tendência de saturação para temperaturas abaixo de 100 K, e mais explicitamente, para temperaturas próximas e acima do ambiente. O aumento mais significativo ocorre no intervalo de temperatura entre 150 e 250 K. Embora, na prática, o dispositivo só é utilizado na temperatura ambiente, portanto não distante do intervalo entre 0 e 40°C , esses resultados indicam que a variação da eficiência e de alguns parâmetros, para um dado dispositivo, pode ser significativo.

Figura 23 - a) Arquitetura do dispositivo utilizado para as medidas de J - V , foto-CELIV e TPV; b) Curvas J - V sob iluminação medidas em diferentes temperaturas (100 K a 340 K); c) parâmetros extraídos da curva J - V em função da temperatura de medida.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A medida do tempo de vida τ foi realizada conforme descrito na seção 3.5, e as curvas de transiente de fotovoltagem para algumas temperaturas são mostradas na Figura 24a. Para tempos inferiores ao pulso do laser ($t < 0\mu s$), ou seja, quando a amostra permanece iluminada somente pela luz branca, a voltagem registrada é a V_{oc} . No instante que o pulso do laser ($t = 0\mu s$) é aplicado, essa radiação gera uma fotovoltagem extra, que imediatamente inicia seu decaimento, tendendo assintoticamente a V_{oc} . As curvas de transiente foram ajustadas utilizando a equação 15 e os valores de τ são mostrados na Figura 24b. O tempo de vida diminui de $21,4\mu s$ (100 K) para $4,92\mu s$ (340 K), tendo uma queda abrupta em seu valor para o intervalo de temperatura entre 100 e 200 K, e com tendência à saturação para temperaturas próximas à do ambiente.

A Figura 24c apresenta algumas das curvas de foto-CELIV obtidas no dispositivo ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al. As medidas foram feitas no mesmo dispositivo em que

as medidas J - V e TPV foram realizadas, e o procedimento experimental é detalhado na seção 3.4. A mobilidade de carga μ calculada para cada temperatura, por meio da equação 14, é apresentada na Figura 24d. É importante destacar que o cálculo da mobilidade feito na arquitetura ITO/P3HT:PCBM/Au apresentou similar comportamento, indicando que o procedimento adotado na seção 3.4 para medida de mobilidade é correto. Assim como nos parâmetros mostrados até agora, a curva de mobilidade em função da temperatura aparenta ter dois patamares de saturação. Porém, a mobilidade é o parâmetro com maior variação, partindo de $2,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (100 K) até $7,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (340 K).

Figura 24 - a) Curvas de transiente de fotovoltagem; b) tempo de vida calculado a partir dos ajustes utilizando a equação 15; c) curvas de foto-CELIV; e d) mobilidade de carga calculada utilizando a equação 14.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.1.2 Aplicação do modelo (Capítulo 4)

Nesta seção iremos apresentar os ajustes das curvas J - V para a obtenção do produto da mobilidade e tempo de vida $\mu\tau$, e da probabilidade de dissociação P , em função da temperatura. Os valores de $\mu\tau$ obtidos dos ajustes serão discutidos e comparados aos obtidos experimentalmente, assim como a sua influência na curva J - V . A Figura 25 apresenta as curvas de fotocorrente em escala linear e logarítmica, juntamente com os ajustes (linhas vermelhas) utilizando a equação 25. A fotocorrente (J_{ph}) é dada pela diferença entre a corrente medida sob iluminação J_L e a corrente medida no escuro J_D , ou seja, $J_{ph} = J_L - J_D$. Na abcissa da Figura 25b, a diferença $V_0 - V$, equivale à voltagem efetiva no interior da camada ativa, sendo que V_0 é o potencial em que $J_{ph} = 0$, e V é o potencial elétrico externo aplicado.

Para o regime de baixo potencial efetivo ($V_0 - V < 0,2 V$), a fotocorrente varia linearmente com o potencial efetivo (Figura 25b), sendo que esse comportamento é observado para todas as temperaturas. De acordo com A.M. Goodman e A. Rose (77), a dependência linear da fotocorrente com o potencial efetivo acontece quando $\mu_n\tau_n = \mu_p\tau_p$ e o campo interno permanece constante e igual a $(V_0 - V)/L$. Esse regime é também previsto pela equação 25, pois o termo $2qGP\mu\tau F$ é o termo dominante quando ($V_0 - V < 0,2 V$). A transição do regime linear para o de saturação fica mais evidente para as medidas realizadas em temperaturas mais altas ($T > 220 K$), onde essa transição ocorre para voltagem ($V_0 - V$) em torno de $0,2 V$. Para temperaturas mais baixas, essa transição se desloca para ($V_0 - V$) $\gg 0,2 V$.

Conforme discutido anteriormente, o regime de saturação ($J_{sat} = qGPL$) acontece quando todas as cargas fotogeradas no interior do filme são coletadas pelos contatos elétricos. Isso significa que nesse estágio o livre caminho médio das cargas ($w = \mu\tau F$) é maior do que a espessura do filme L , pois aplicando o limite $\mu\tau F \gg L$ na equação 25, $J_{ph} = J_{sat} = qGPL$. Como a espessura do filme é sempre a mesma e considerando que a taxa de geração de CT-éxciton (G) não depende da temperatura, o aumento da corrente de saturação pode ser entendido como o aumento na probabilidade de dissociação (P) em função da temperatura. Conforme discutido na seção 2.4.3 a probabilidade de dissociação (P) tem sido motivo de intensa discussão na literatura. Para intensidade de campo elétrico abaixo de $10^5 V/cm$ a probabilidade de dissociação é independente de F (86), (94), (95), logo apenas a dependência de P com a temperatura é considerada aqui.

Figura 25 - a) Curvas de fotocorrente ($J_{ph} = J_L - J_D$) em função da voltagem V , e b) J_{ph} em função da voltagem efetiva $V_0 - V$. As curvas em vermelho são os resultados dos ajustes teóricos pela equação 25.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 26 apresenta os resultados dos ajustes das curvas de fotocorrente utilizando a equação 25. Os parâmetros fixos do modelo são a taxa de geração do CT-éxciton (G) e a espessura do filme L . A espessura da camada ativa é de 285 nm (medida por perfilometria) e a taxa de geração G foi fixada em $2,4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. Os parâmetros de ajuste são o produto da mobilidade de carga com o tempo de vida ($\mu\tau$) e a probabilidade de dissociação P . A quantidade GP determina a quantidade de carga que foi dissociada e que pode contribuir para a fotocorrente. Em 100 K a probabilidade de dissociação é de 77%, e seu valor máximo de 90% é atingido em $T \cong 300 \text{ K}$. Valores de P próximo a 90% foi encontrado por Blom et al. (96) e de 80–90% por Yamamoto et al. (92), ambos à temperatura ambiente.

As curvas do produto mobilidade e tempo de vida $\mu\tau$ obtidas experimentalmente são concordantes com as calculadas pelo modelo para temperaturas acima de 300 K, porém à medida que a temperatura decresce as curvas divergem ligeiramente, chegando a uma discrepância de um fator 4 em 100 K. Todavia, esse resultado é melhor do que o calculado pela equação de Hecht que tem sido utilizada por alguns autores (62), (87), como mostra a Figura 26a. Como pode-se observar, os valores experimentais de $\mu\tau$ tendem a um valor estacionário igual a $3,7 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{V}$ para temperaturas acima de 300 K, e a $5,9 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{V}$ para temperaturas abaixo de 100 K.

Figura 26 - a) Curvas do produto $\mu\tau$ em função da temperatura obtidos experimentalmente e dos ajustes utilizando o modelo desenvolvido e com o modelo de Hecht; b) probabilidade de dissociação P em função da temperatura obtida do ajuste com o modelo desenvolvido (equação 25).

Fonte: Elaborada pelo autor.

É também importante destacar que o modelo desenvolvido é simplificado e, mesmo não explicando quantitativamente o comportamento do dispositivo em todo o intervalo de temperatura aqui considerado, ele mostra-se uma ferramenta útil na exploração dos fenômenos fundamentais relacionados ao desempenho da célula BHJ. Na sequência iremos então explorar o potencial desse modelo.

A equação 25 mostra que a corrente de saturação é igual a $qGPL$, isto é, na condição de que $w \gg L$, enquanto que as curvas experimentais mostram que para temperaturas mais elevadas $J_{SC} \rightarrow J_{sat}$. Portanto, podemos concluir que acima de 300 K J_{SC} depende fundamentalmente de P ; porém à medida que a temperatura diminui, J_{SC} passa também a depender do produto $\mu\tau$. Considerando que o campo efetivo na condição de curto-circuito é aproximadamente V_0/L , o livre caminho médio w (utilizando $\mu\tau$ experimental e dos ajustes) varia entre 15 e 60 nm (100 K). Portanto, $w \ll L$ e $J_{SC} < J_{sat}$. Na temperatura de 340 K, w está entre 730 e 850 nm. Nesse caso, $w \gg L$ e $J_{SC} \approx J_{sat}$. Logo, caso haja aumento de mobilidade, isso não se refletiria em aumento significativo de J_{SC} .

O produto $\mu\tau$, no entanto, causa impacto significativo no fator de preenchimento FF . A equação 25 mostra que P determina única e exclusivamente a amplitude da corrente, ou seja, o valor de J_{sat} . Por outro lado, o produto $\mu\tau$ é determinante na evolução da fotocorrente com a voltagem, sobretudo através da razão $\mu\tau F/L$. A dependência de FF com o produto $\mu\tau$, extraída

das medidas experimentais, pode ser ajustada com uma função logarítmica, conforme mostrado na Figura 27. Extrapolando a curva além dos dados experimentais, podemos inferir que FF alcançaria valores próximos a 100 % quando o produto $\mu\tau$ ultrapassa o valor de $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}$.

Figura 27 - Valores do fator de preenchimento FF em função do produto $\mu\tau$. A linha em vermelho representa um ajuste com uma função logarítmica.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O potencial de circuito aberto V_{OC} foi o parâmetro com menor variação, conforme mostrado na Figura 23c. Além do mais, enquanto os demais parâmetros aumentam em função da temperatura, o V_{OC} apresenta comportamento inverso. A origem do V_{OC} tem sido também bastante debatida na literatura. Trabalhos recentes mostram que o V_{OC} pode variar significativamente com a função trabalho dos contatos metálicos (97), (98), com a intensidade de luz (55), (58), temperatura (99), desordem energética e função trabalho dos materiais (100), (101), e com os níveis HOMO (doador) e LUMO (aceitador) (102)–(104). Com a equação 25 não é possível obter uma curva de V_{OC} em função da temperatura. Através dos ajustes é possível que a voltagem de compensação V_0 possa ser utilizada como um parâmetro de ajuste da curva J_{ph} - V , obtendo assim os valores de V_0 dos ajustes em função da temperatura. Porém, como V_0 é obtido quando $J_{ph} = 0$ e V_{OC} , quando $J_L = 0$, V_0 é diferente de V_{OC} , devido a contribuição significativa da corrente de escuro J_D (injeção) próxima à região do V_{OC} .

5.1.3 Simulações

Simulações com a equação 25 foram realizadas com o intuito de avaliar mais precisamente a influência dos parâmetros $\mu\tau$ e P na forma da curva J - V . Primeiramente, variamos o produto $\mu\tau$ em dez vezes, mantendo o valor de GP constante; em seguida, variou-se P de 89% para 100%, e mantendo G e $\mu\tau$ fixo. O resultado das simulações é mostrado na Figura 28. Em vermelho (Figura 28a) é mostrado o ajuste do resultado experimental para a temperatura de 300 K, os parâmetros V_{OC} , FF e J_{SC} foram calculados e a eficiência final foi de 3%. Em azul é apresentada a simulação mantendo os mesmos parâmetros do ajuste feito na curva vermelha, exceto o produto $\mu\tau$ que foi aumentado em dez vezes. Pode-se observar que o parâmetro que mais alterou mediante o aumento da mobilidade foi o fator de preenchimento FF , de 57,5% para 82,5%, e a eficiência de 3% para 4,71%. Para o caso do aumento da dissociação P , apenas J_{SC} é susceptível a esse aumento, sendo que o aumento da eficiência neste caso é pequeno, de 3% para 3,37%. Esse pequeno aumento deve-se ao fato de que na blenda P3HT:PCBM a dissociação de cargas à temperatura ambiente já é significativa (80% – 90%), conforme mostrado por Blom et al. (96) e Yamamoto et al. (92)

Figura 28 - a) Simulação utilizando a equação 25 para o produto $\mu\tau$ dez vezes maior do que o utilizado no ajuste (curva em vermelho); b) simulação mantendo o produto $\mu\tau$ fixo e aumentando P de 89% para 100%.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.1.4 Efeito do movimento molecular no transporte de carga

Vimos na seção anterior que a mobilidade de carga, o tempo de vida e a probabilidade de dissociação do CT-éxciton, governam as características de uma OPV. Nessa seção investigaremos a influência dos movimentos moleculares nos parâmetros estudados. A Figura 29a apresenta as medidas de DMA (análise dinâmico-mecânica) em um filme de P3HT:PCBM com $\sim 28 \mu\text{m}$ de espessura. As medidas foram realizadas no modo de tensão com $10 \mu\text{m}$ de amplitude nas frequências de 1 e 10 Hz. O intervalo de temperatura da medida foi entre 100 a 370 K com taxa de resfriamento de 2 K/min. O valor de $\tan \delta$ é calculado a partir da razão do módulo de perda (E'') e de armazenamento (E').

O pico em aproximadamente 175 K é atribuído à transição β (relaxação da cadeia lateral) e o pico em 340 K atribuído a transição α (transição vítrea ou T_g – relaxação da cadeia principal) (75,105-106). A mobilidade de carga em função da temperatura é mostrada novamente na Figura 29, em escala logarítmica e em função de $(1000/T)^2$ (a) e em função de $(1000/T)$ (b). De acordo com o modelo de desordem gaussiana (GDM) apresentado na seção 2.2, a mobilidade de carga é proporcional a exponencial de $(2\sigma/3kT)^2$. Portanto é possível extrair o valor de sigma utilizando a equação 3. O ajuste utilizando a equação 3 é mostrado na Figura 29b através da linha vermelha. O valor de sigma obtido é de 56 meV, similar aos valores encontrados na literatura, entre 48 e 58 meV (107-108). Na Figura 29c é mostrado a curva de mobilidade em função de $1000/T$. A dependência da mobilidade com a temperatura tem sido bastante discutida na literatura em função de modelos baseado no GDM e no comportamento do tipo Arrhenius, cuja mobilidade depende do inverso da temperatura. (109–111). R. Coehoorn et al. mostraram que além da dependência da mobilidade com o campo elétrico F e a temperatura T , existe a dependência da mobilidade com as densidades de cargas n, p . Portanto, a mobilidade de carga possui uma transição na temperatura de $1/T$ para $1/T^2$ dependendo da concentração de carga (110,112). Em nosso caso, não é possível distinguir através dos ajustes qual é o modelo mais apropriado para explicar a dependência da mobilidade com a temperatura. A energia de ativação Δ obtida através da aplicação da equação do tipo Arrhenius foi de 130 meV. Este valor também está de acordo com os observados na literatura, entre 65 e 160 meV. (108,113-114) É observado que abaixo da transição β , a mobilidade calculada diverge da teoricamente prevista pelos modelos citados anteriormente. W. J. Grzegorzczuk et al. observaram também uma transição da mobilidade entre 160 – 180 K, e os autores atribuíram essa mudança a uma variação da energia de ativação Δ . (113) Podemos constatar com a medida de DMA, que essa variação de Δ e σ está diretamente relacionada com a transição β do P3HT. Assim sendo, os movimentos moleculares

afetam o transporte de cargas (μ), que por sua vez se reflete nos parâmetros do dispositivo fotovoltaico como J_{SC} , FF e η .

Figura 29 - a) Medida de análise dinâmico-mecânica em um filme de P3HT:PCBM. Os picos em 175 e 340 K correspondem as transições α e β respectivamente; b) curva de mobilidade em função de $(1000/T)^2$ com o ajuste utilizando o modelo GDM; e c) mobilidade em função de $(1000/T)$ com o ajuste utilizando a equação de Arrhenius.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2 Conclusão

O estudo da influência das propriedades elétricas fundamentais no funcionamento de dispositivos eletrônicos orgânicos, é de extrema importância para o aumento de sua performance. Nesse capítulo, buscamos correlacionar os parâmetros extraídos da curva J - V , tais como J_{SC} , FF , V_{OC} e eficiência, com a mobilidade de carga μ , o tempo de vida τ , e a taxa de geração de cargas, dada pelo produto GP . O dispositivo foi construído de acordo com a estrutura de ITO/PEDOT:PSS/rr-P3HT:PCBM/Ca/Al. Um conjunto de curvas J - V foram obtidas no intervalo de temperatura entre 100 e 340 K. No mesmo intervalo de temperatura, foram realizadas as medidas de tempo de vida e mobilidade de carga, utilizando as técnicas de TPV e foto-CELIV. O produto entre a mobilidade de carga e o tempo de vida medido experimentalmente foi comparado com o teórico obtido dos ajustes das curvas J_{ph} - V , a partir do modelo desenvolvido no Capítulo 4. É importante destacar que embora os dispositivos apresentem boa reprodutibilidade, todas medidas elétricas foram realizadas em um mesmo dispositivo para evitar comparação entre diferentes amostras.

No intervalo de temperatura estudado a eficiência do dispositivo apresentou uma variação de cinco vezes, partindo de 0,6 (100 K) para aproximadamente 3% (340 K). Como a eficiência é o resultado do produto entre os parâmetros J_{SC} , FF e V_{OC} , a corrente de curto-circuito J_{SC} e o fator de preenchimento FF , foram os parâmetros responsáveis por esse aumento, sendo que o potencial de circuito aberto V_{OC} teve uma pequena redução nesse intervalo de temperatura.

O modelo desenvolvido no Capítulo 4, embora simplificado, foi capaz de fazer bons ajustes em praticamente todo intervalo de voltagem e temperatura. O modelo conseguiu prever os dois principais regimes da fotocorrente J_{ph} em função da voltagem efetiva (V_0 - V), o linear e o de saturação. Esses dois regimes resultam dos limites quando o livre caminho médio das cargas é muito maior (ou menor) do que a espessura da amostra, ou seja $\mu\tau F \gg L$ ou $\mu\tau F \ll L$. Com os ajustes utilizando o modelo, verificamos que a corrente de curto-circuito J_{SC} é influenciada somente pela probabilidade de dissociação P caso $J_{sat} \approx J_{SC}$. Caso contrário, o produto $\mu\tau$ também passa a ser relevante. O fator de preenchimento FF é governado somente pelo produto $\mu\tau$ e conseguimos observar que o FF depende do logaritmo de $\mu\tau$.

A curva de $\mu\tau$ calculada em função da temperatura utilizando as técnicas de TPV e foto-CELIV, apresentou mesmo comportamento da curva obtida dos ajustes com o modelo teórico. A discrepância maior entre o modelo e a medida experimental foi de quatro vezes na

temperatura de 100 K. À medida em que a temperatura aumenta, essa discrepância diminui, sendo que na temperatura de 340 K os valores teórico e experimental são praticamente os mesmos. Esse bom acordo reforça ainda mais a validade do modelo desenvolvido, se mostrando uma ferramenta bastante útil para descrever o comportamento da fotocorrente em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. A evolução da taxa de dissociação P com a temperatura inexiste na literatura, porém, os valores obtidos próximo a temperatura ambiente estão em excelente acordo com os encontrados na literatura, sendo em torno de 90% para a blenda P3HT:PCBM.

Simulações mostraram que caso fosse possível aumentar o produto $\mu\tau$ em dez vezes, o FF passaria de 57,5% para 82,5%. O maior valor de FF obtido em BHJ-OPV até o momento foi em torno de 80% (115) atribuído exatamente a elevados valores do produto $\mu\tau$. Ainda nas simulações, entendemos que a maneira mais efetiva para o aumento da fotogeração de cargas (produto GP) é no desenvolvimento de novos materiais com menor gap energético, ou na construção de dispositivo com a arquitetura *TANDEM*, na qual dois dispositivos são montados em camadas com materiais com absorção complementares.

A mobilidade de carga foi o parâmetro com maior variação no intervalo de temperatura estudado, sendo o fator dominante no produto $\mu\tau$. A curva de mobilidade em função da temperatura pode ser explicada em sua maioria pelo modelo GDM e da energia de ativação térmica do tipo Arrhenius, não sendo possível através dos ajustes distinguir qual o modelo mais eficaz para explicar a dependência da mobilidade com a temperatura. Os parâmetros obtidos utilizando os dois modelos foram a largura da densidade de estados (assumindo ser do tipo gaussiana), como sendo igual a 56 meV e a energia de ativação para o transporte, como sendo de 130 meV. Ambos os valores estão de acordo com os previamente publicados na literatura. A curva de mobilidade se afasta da prevista pelos modelos citados anteriormente a partir de uma determinada temperatura. Utilizando a medida de DMTA, observamos que essa discrepância ocorre exatamente quando alguma transição ou relação do P3HT se inicia, em particular $T_\alpha = 340$ K e $T_\beta = 175$ K. Dessa forma, podemos constatar que a mobilidade de carga está diretamente relacionada com os movimentos moleculares dos materiais.

6 TEMPO-DE-VOO EM FILMES FINOS DE P3HT

Apresentaremos neste capítulo um procedimento para medida de mobilidade de carga, similar à medida tradicional de tempo-de-voo (*time-of-flight* - TOF). O procedimento desenvolvido aqui possibilita que a mobilidade de carga possa ser calculada inclusive para filmes finos, pois ao invés da geração de cargas via pulso de laser, o tempo-de-voo é medido a partir do trânsito das cargas previamente acumuladas na interface metal/semicondutor. Os detalhes do estudo serão discutidos a partir de um dispositivo construído com arquitetura ITO/P3HT/Ag.

Conforme discutido no capítulo anterior, a mobilidade de carga é uma grandeza com grande impacto no funcionamento dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos OPVs. Além das OPVs, a mobilidade de carga é essencial para o bom desempenho de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs). Dessa forma, o entendimento do transporte de carga em semicondutores orgânicos é de fundamental importância, tanto do ponto de vista científico como tecnológico.

A mobilidade de carga em um semicondutor é uma grandeza intrínseca do material na qual determina quão eficiente é o transporte de carga sob a ação de um campo elétrico. Portanto, a mobilidade pode ser influenciada por fatores como: presença de armadilhas, temperatura, densidade de carga, campo elétrico e morfologia. (110,116) A quantificação desta grandeza é geralmente determinada direta ou indiretamente pelas seguintes técnicas: corrente limitada por carga de espacial (SCLC), tempo-de-voo (TOF), extração de corrente por um aumento linear de voltagem (CELIV), injeção de cargas no escuro (DI - *dark injection*) e a partir dos regimes linear e/ou de saturação, extraídos das curvas de transistores de efeito de campo (OFET). Exceto na técnica de tempo-de-voo, não é possível, com as demais técnicas, obter diretamente os valores das mobilidades de elétrons e buracos. Com o uso das outras técnicas, sempre é necessário, em maior ou menor grau, o desenvolvimento de modelos, os quais exigem suposições ou aproximações. Porém, a técnica de tempo-de-voo fica limitada a amostras pouco condutivas e de espessuras acima de vários micrometros. (117) Para cobrir essa deficiência, a técnica CELIV, que foi desenvolvida mais recentemente, torna-se, sobretudo para o caso de células fotovoltaicas, uma boa alternativa. Em seguida, apresentaremos o princípio de funcionamento da técnica de tempo-de-voo que permite que a medida de mobilidade de carga seja calculada em filmes finos, utilizando o trânsito de cargas acumuladas na interface metal/semicondutor.

6.1 Princípio de funcionamento (TOF em filmes finos)

Quando um metal e um semicondutor estão em contato elétrico, o contato pode ser do tipo neutro, bloqueador ou ôhmico. Cada formação de contato irá depender dos níveis de energia de ambos os materiais envolvidos. Enquanto na Figura 30a são esboçadas as estruturas eletrônicas de um metal e um semicondutor em separado, a Figura 30b mostra como essas estruturas se modificam quando o contato entre eles é estabelecido. O caso mostrado na Figura 30b é de uma situação onde forma-se um contato bloqueador de buracos, na qual inicialmente o valor do nível de Fermi do semicondutor é menor do que a função trabalho do metal. Devido então à diferença de energia entre a função trabalho do metal (ϕ_m) e o nível de Fermi do semicondutor (ϕ_s), há uma acumulação de carga em ambos os lados da interface: cargas negativas no metal e positiva no semicondutor. A Figura 30c e d mostra as mudanças na estrutura eletrônica da interface quando ela é submetida a uma tensão externa, tanto no sentido reverso c) quanto direto d). A largura W da camada de acumulação é modelada com base em diferentes hipóteses. A maioria dos modelos pode ser encontrada em livros de texto tais como K.C. Kao & W. Hwang e S.M. Sze. (20,118)

O contato entre um metal e um semicondutor orgânico tem algumas particularidades em comparação com os inorgânicos. Os semicondutores orgânicos em sua maioria são materiais desordenados e o transporte de carga nesses sistemas ocorre devido a “saltos” termicamente ativados entre estados localizados. A densidade de estados eletrônica nesses materiais possui distribuição do tipo gaussiana, portanto, existem estados localizados existentes dentro do *gap* energético. O *gap* energético é definido entre o HOMO (nível de orbital molecular ocupado mais alto) e o LUMO (nível de orbital molecular desocupado mais baixo) do material. Todas essas características são levadas em consideração para a determinação da barreira de injeção na interface metal/semicondutor e o cálculo da largura W . (117,119-120)

Figura 30 - Diagrama de banda de energia de um metal e um semiconductor intrínseco, a) isolados, b) em equilíbrio térmico, c) em polarização reversa e d) polarização direta.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A curvatura das bandas energéticas no polímero causado pela acumulação de cargas na interface foi recentemente investigado experimentalmente por D. Neher et al. (117), considerando um sistema meta(1)/polímero semiconductor/metal(2). O método de Kelvin Probe (KP) foi aplicado para estudar o potencial de superfície de alguns filmes poliméricos (F8BT, PFTBTT, CN-éter-PPV, e PolyeraTM ActiveInk N2200) contendo diferentes espessuras e depositados em diferentes substratos condutores. A função trabalho dos substratos foi variada entre 3-7 eV utilizando metais como Ag, Au, Cr, Al, e Sm; bem como o óxido metálico (MoO3), e os polímeros condutores CleviosTM PVP IA 4083 e CleviosTM HIL1.3. A curvatura das bandas foi observada em todos os polímeros quando a função de trabalho metal ultrapassa um determinado valor. Através de modelagem computacional, demonstrou-se que a deformação

das bandas pode ser explicada pela transferência de carga a partir de estados que se encontram na casa de centenas de meV's dentro do *gap* energético. A largura da distribuição energética desses estados está também correlacionada com a mobilidade de carga, o que sugere que os mesmos estados também regem o transporte de carga na maior parte destes polímeros. Tipicamente, a largura da camada de acumulação (*W*) é abaixo de 50 nm. F. Reinert et al. (120) também investigaram a interface ITO/P3HT, utilizando espectroscopia de fotoelétrons. A curvatura de banda em 0,8 eV e largura da camada de acumulação de 40 nm, foram determinadas. Os autores desenvolveram um modelo teórico para descrever a deformação de banda utilizando um perfil exponencial de carga na interface.

Além da acumulação de cargas na interface devida ao nivelamento dos níveis energéticos no contato entre um metal e um semicondutor, a acumulação de cargas na interface pode ter origem através da fotogeração. O transiente de corrente gerado pelo movimento de cargas fotogeradas na interface por meio de um campo externo aplicado é frequentemente utilizado para calcular a mobilidade do portador de carga pela técnica TOF.

A partir da fotogeração de cargas na interface, um campo elétrico é aplicado e a camada de carga desloca-se de um eletrodo até outro. Enquanto as cargas se movem no interior do semicondutor, uma corrente constante é registrada no osciloscópio, e no momento em que todas as cargas são coletadas pelo eletrodo, a corrente cai a zero. O tempo de trânsito das cargas é então calculado exatamente no ponto onde a corrente inicia sua queda. Quando a queda de corrente é abrupta, significa que o transporte de carga nesse material é do tipo não-dispersivo. Caso a queda seja menos acentuada, onde o tempo de trânsito torna-se difícil de ser estimado, e o transporte é considerado do tipo dispersivo. (121-122) O transporte de carga em semicondutores orgânicos é na maioria dos casos do tipo dispersivo. Uma das razões para este tipo de transporte é a existência de uma ampla distribuição energética de armadilhas de carga. Para avaliar o tempo de trânsito no caso de transporte dispersivo, o transiente de fotocorrente é representado em escala duplo-logarítmica, com isso o t_{tr} pode ser determinado. No caso do transporte não dispersivo a mobilidade do portador de carga pode ser determinada utilizando a seguinte expressão: (123)

$$\mu = \frac{L^2}{V t_{tr}} \quad (26)$$

No experimento de TOF, alguns pré-requisitos têm de ser satisfeitos: pelo menos um dos contatos elétricos deve ser opticamente transparente; a injeção de carga através dos

eletrodos deve ser evitada; a espessura da amostra deve ser significativamente maior do que o inverso do coeficiente de absorção (isto é, $L \gg 1/\alpha$); o tempo de relaxação do circuito RC tem de ser muito menor do que o tempo de trânsito das cargas (t_{tr}). Para o P3HT, a luz contendo comprimento de onda de 500 nm pode penetrar até 575 nm no filme conforme medido por P.W.M. Blom et al. (96) Portanto, a espessura da amostra deve ser de no mínimo 1 μm para que a mobilidade possa ser calculada corretamente. Este é um fator limitante dessa técnica haja vista que a espessura dos dispositivos na prática é menor do que 300 nm.

No novo conceito da técnica de tempo-de-voo descrito aqui, as cargas acumuladas na interface devido ao alinhamento do nível de Fermi, determinarão o tempo de trânsito, mediante a aplicação de um pulso de tensão. Para tal medição um contato transparente não é necessário e a mobilidade dos portadores de carga pode ser calculada para filmes finos (<300 nm). Dispositivos fabricados com a arquitetura ITO/P3HT/Ag foram construídos para demonstrar o método, conforme apresentado na seção 3.6, e os resultados e discussão serão mostrados na próxima seção.

6.2 Resultados e discussão

A Figura 31a apresenta as curvas características de densidade de corrente - tensão (J - V) do dispositivo com arquitetura ITO/P3HT/Ag, bem como o diagrama de níveis de energia dos materiais utilizados. Todas as medições foram realizadas dentro da *glovebox* e protegidas da luz. O dispositivo apresenta pequena retificação, de 100 vezes na faixa entre $\pm 0,6$ V, e um fator de retificação de 10 vezes em voltagens mais altas. Devido à diferença de barreira energética para a injeção de buracos/ou elétrons entre o modo direto (para $V > 0$) e reverso (para $V < 0$), um fator de retificação é esperado. A função trabalho do ITO e da Ag foram assumidos como sendo -4,7 eV (124) e -4,26 (125) eV, respectivamente. Utilizando medidas de diferença de potencial de contato (CPD), P.K. Nayak et al. mediram a função trabalho do P3HT como sendo -4,18 eV. Considerando os seguintes valores de função trabalho e nível de Fermi para os materiais em questão, um acúmulo de cargas positivas no P3HT é esperado conforme ilustrado anteriormente na Figura 30b.

Figura 31- a) Curva J - V de um dispositivo baseado na arquitetura ITO/P3HT/Ag. No interior da figura é representado o diagrama de nível de energia dos materiais utilizados, obtidos da literatura; b) capacitância medida em função da voltagem aplicada, normalizada pela capacitância geométrica; c) gráfico de $1/C^2$ - V para o cálculo do potencial de contato. Em ambos os gráficos, o potencial de contato calculado foi de 0,47 V.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para medir o potencial de interface (chamado *built-in potential*, V_{BI}) foi realizada a medida de capacitância em função da voltagem aplicada, utilizando um analisador de impedância Solartron. A Figura 31b apresenta a curva de C/C_{geo} , sendo C a capacitância medida dividida pela capacitância geométrica, em função da tensão. A capacitância geométrica foi determinada pelo valor da capacitância quando o potencial aplicado é de 0 V. A Figura 31c mostra a curva de $1/C^2$ em função da voltagem aplicada. O valor de V_{BI} pode ser determinado de duas maneiras: pela determinação da voltagem na qual um pico na capacitância é medido,

ou através da extrapolação do regime linear mostrado na Figura 31c. Para ambos os casos, o valor de V_{BI} é de aproximadamente 0,47 V. De acordo com os níveis energéticos mostrados na Figura 31, o valor de V_{BI} é de 0,44 V. Feita a caracterização inicial mostrando a existência de cargas na interface, damos início à medida de tempo-de-voo através da aplicação de pulsos de tensão conforme apresentado na seção 3.6.

6.2.1 Influência da amplitude do potencial aplicado

A Figura 32 apresenta os transientes de corrente em escala log-linear, no modo direto (parte superior) e no modo reverso (parte inferior). Referimos ao modo direto quando a voltagem positiva é aplicada no ITO e modo reverso quando a voltagem positiva é aplicada na prata (Ag). Em ambos os casos, a tensão de *offset* (V_{offset}) é 0 V.

Figura 32 - Medida de TOF utilizando dois pulsos de tensão sequenciais de largura de 30 μ s, e separados por 4 μ s. As medidas foram realizadas aplicando diferentes tensões no modo direto e reverso.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O pico de corrente inicial existente em todas as medidas de tempo-de-voo, é devido a corrente necessária para carregar as placas do dispositivo, haja vista que os dispositivos possuem estrutura de placas condutoras paralelas similar à um capacitor. O tempo de decaimento da corrente está relacionado com a constante de tempo RC , sendo R a resistência interna e C a capacitância geométrica da amostra. É observado que as cargas positivas próximas a interface com o ITO são removidas somente quando o potencial aplicado é maior que 0,5 V, ou seja, maior que V_{BI} . A extração das cargas é observada pela corrente adicional na curva $J(t)$ no modo direto, para tempos entre aproximadamente 3 e 10 μs . Após a completa remoção de cargas da interface, mediante a aplicação do primeiro pulso de tensão, o dispositivo é mantido em curto-circuito por 4 μs . Em seguida, outro pulso de tensão é aplicado no dispositivo, porém desta vez, nenhuma extração de carga é observada. Este fato implica que a equalização de cargas na interface metal/semicondutor orgânico é um processo lento, quando comparado aos tempos RC e t_{tr} . No Capítulo 7 iremos discutir em detalhes o mecanismo de recuperação de carga na interface ITO/P3HT.

Para facilitar o cálculo do tempo de trânsito, os transientes de correntes são apresentados agora em escala log-log, Figura 33. As duas linhas pretas mostradas em todas as curvas são utilizadas para estimar o tempo de trânsito, sendo que os tempos de trânsito (indicados pelas setas pretas) são estimados pelas suas intersecções.

Figura 33 - Transientes de corrente medidos em tensão de 500 a 1000 mV (no modo direto) mostrados em escala logarítmica. As linhas pretas são utilizadas para estimar os tempos de trânsito (indicados pelas setas pretas).

Fonte: Elaborada pelo autor.

6.2.2 Influência do V_{offset} nas medidas do tempo-de-voo

O V_{offset} é um potencial constante aplicado na amostra durante todo o tempo de medida. Os pulsos são somados a este potencial, conforme mostrado na Figura 19. O intuito deste potencial é modificar a quantidade de carga na interface, o comprimento da camada de acumulação (W) e reduzir o V_{BI} . Desta forma, pode-se ajustar tais valores com a finalidade de obter um melhor sinal para o cálculo do tempo de trânsito. A Figura 34 mostra os transientes de corrente sob polarização direta, aplicando diferentes V_{offset} e mantendo o pulso de tensão em 500 mV.

Figura 34 - Transientes de corrente apresentados em escala logarítmica, medidos aplicando diferentes V_{offset} e mantendo o pulso de tensão em 500 mV (no modo direto). As linhas pretas são utilizadas para determinar os tempos de trânsito.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na curva vermelha ($V_{offset} = 100$ mV e $V = 500$ mV) a quantidade de portadores de carga extraído é muito pequena. Aumentando V_{offset} , a quantidade de carga extraída aumenta e o tempo de trânsito pode ser determinado com mais precisão. Para valores grandes de V_{offset} , por exemplo $V_{offset} > 1000$ mV, o tempo de trânsito torna-se comparável à constante de tempo RC , portanto a determinação do tempo de trânsito não é possível.

A fim de calcular a mobilidade do portador de carga, o campo eléctrico no qual os portadores de carga se movem, deve ser conhecido. No caso em que $V_{offset} = 0$ V, o campo

elétrico interno é assumido como sendo igual a V/L , em que V é a amplitude da tensão e L a espessura do filme. Quando $V_{offset} \neq 0$ V, o campo efetivo é a sobreposição de $V+V_{offset}$ pela espessura L . A Figura 35 mostra o tempo de trânsito em função do inverso da tensão aplicada, calculado com e sem V_{offset} . A partir do ajuste linear, a mobilidade das cargas positivas foi determinada como sendo igual a $2,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Este valor é inferior ao calculado no capítulo anterior para a blenda P3HT:PCBM, utilizando a técnica de foto-CELIV. Essa variação da mobilidade deve estar relacionada ao fato de que o P3HT, nas medidas de foto-CELIV, faz parte de um filme de mistura bifásica de P3HT com PCBM. Outro fator que pode alterar o valor da mobilidade é a provável alteração morfológica do P3HT quando no filme bifásico. É conhecido que a mobilidade pode variar significativamente com o processamento, principalmente com o tratamento térmico, não realizado para os dispositivos deste capítulo. É importante em trabalhos futuros realizar medidas de mobilidade utilizando duas técnicas distintas, para certificar a contribuição das pressuposições de cada técnica para o resultado final da mobilidade.

Figura 35 - Tempo de trânsito em função do inverso da tensão aplicada. O comportamento linear é descrito pela equação mostrada no interior da figura, utilizada para o cálculo da mobilidade de carga. Os pontos representados pelas figuras de diamantes cor verde são os tempos de trânsito calculados com $V_{offset} = 0$ V. Os quadrados azuis são os tempos de trânsito calculados com $V_{offset} \neq 0$ V. O acordo entre as duas curvas mostra que ambos os métodos (utilizando ou não $V_{offset} = 0$ V) podem ser utilizados para determinar o tempo de trânsito.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Abaixo é apresentada a mobilidade calculada em função do campo elétrico. A dependência de campo com a mobilidade tem sido amplamente discutida com relação a lei empírica de *Gill*, o modelo de desordem gaussiana e o modelo de pólaron. (17), (126) Uma das consequências de cada modelo é que a mobilidade possui dependência do tipo: $\exp(\alpha\sqrt{E})$ ou $\exp(\gamma E)$. Como mostrado na Figura 36, não é possível distinguir qual o mecanismo mais apropriado para descrever a dependência da mobilidade no P3HT com o campo elétrico aplicado. Comportamento semelhante a este foi observado para o polímero poli(p-fenilenovinileno) (PPV) por E. Lebedev et al. (127)

Figura 36 - Dependência da mobilidade de carga no P3HT com o campo elétrico: (à esquerda) a mobilidade em função do campo elétrico aplicado, modelo de pólaron, e (à direita) em função da raiz quadrada do campo elétrico, modelo de Poole-Frenkel.

Fonte: Elaborada pelo autor.

6.3 Conclusão

A mobilidade de carga é uma grandeza fundamental para o bom desempenho de dispositivos eletrônicos orgânicos, em especial, para as células solares orgânicas. A mobilidade de carga em um semicondutor orgânico é susceptível as características moleculares do polímero, à morfologia, ao grau de cristalinidade, presença de impurezas, entre inúmeros outros fatores, que afetam a performance dos dispositivos. Dessa maneira, é de fundamental importância o estudo desta grandeza. Dentre as técnicas utilizadas para o cálculo da mobilidade em semicondutores orgânicos, destaca-se a medida de tempo-de-voo, principalmente pela sua simplicidade e possibilidade de se obter as mobilidades de elétrons e buracos separadamente. A técnica de tempo-de-voo é utilizada com sucesso em amostras em que o comprimento de deposição da luz absorvida é bem inferior à espessura da amostra, sendo, portanto, um fator limitante quando se trata de filmes muito finos. Neste capítulo apresentamos uma possível maneira de calcular a mobilidade de carga em filmes finos utilizando uma metodologia similar à utilizada nas medidas de TOF. A distinção se situa na origem das cargas, que em nosso caso, advém do alinhamento dos níveis de Fermi do semicondutor e da função trabalho do metal, dispensando, portanto, a excitação ótica. Nesse caso, a acumulação de cargas é inferior a 40 nm, sendo menor do que a espessura da camada ativa de grande parte dos OLEDs e das OPVs. A prova de conceito foi realizada em um dispositivo com a arquitetura ITO/P3HT/Ag, e a mobilidade de buracos do P3HT foi de $2,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Esse valor está abaixo do calculado no capítulo anterior para a blenda P3HT:PCBM, utilizando a técnica de foto-CELIV. A discrepância entre a mobilidade calculada em filmes contendo P3HT puro e na blenda com o PCBM, foi observada também por outros autores. (83), (113) A diferença observada pode estar relacionada a diferença morfológica dos filmes, as diferentes condições de processamento e devido a comparação entre duas técnicas distintas. Em trabalhos futuros, é importante que a medida de mobilidade seja realizada utilizando duas técnicas distintas na mesma amostra para chegar a influência de cada metodologia na mobilidade final. A medida de tempo-de-voo para filmes finos apresentada aqui, pode ser melhor explorada em trabalhos futuros, visando a medida da mobilidade de elétrons no P3HT, medida de mobilidade de outros polímeros, e a influência da função trabalho do metal na formação da região de depleção.

7 ESTUDO DA DINÂMICA DE CARGAS EM ESTRUTURAS

ITO/P3HT/AG

Neste capítulo estudaremos a dinâmica de cargas na formação da região de depleção próximo à interface ITO/P3HT e a dinâmica da dopagem do polímero através das moléculas de oxigênio. Essas medidas são muito úteis ao estudo de células fotovoltaicas, pois permitem de maneira simplificada entender efeitos de geração de portadores no P3HT próximos à interface com o ITO, e também efeitos da ação de moléculas de oxigênio nos mecanismos de transporte ao longo do P3HT. A dinâmica de carga é medida utilizando a técnica de CELIV (no escuro) e realizada em um dispositivo com a arquitetura ITO/P3HT/Ag, conforme foi descrito na seção 3.2.2. Na próxima seção iniciaremos com o estudo da dinâmica de cargas na formação da região de depleção. Nesta etapa, as medidas são realizadas mantendo o dispositivo em atmosfera inerte (baixa concentração de O_2 , < 10 ppm). Na seção posterior, os dispositivos são expostos às duas condições atmosféricas distintas: ambiente (umidade do ar $\approx 50\%$) e ambiente seco (umidade $< 5\%$).

7.1 Medidas em atmosfera inerte (N_2)

Os dispositivos eletrônicos orgânicos, entre eles as células solares (OPVs), os diodos emissores de luz (OLEDs) e os transistores de efeito de campo (OFETs), são constituídos de camadas na qual cada camada possui fundamental importância para o bom desempenho do dispositivo. Dessa maneira, as interfaces entre os polímeros e os contatos elétricos, geralmente formado por metais ou óxidos condutores, são extremamente importantes. Recentemente vários trabalhos têm chamado a atenção sobre a importância desse tema, a fim de melhor entender a formação da interface metal/polímero, bem como o impacto da interface no desempenho dos dispositivos. (22), (117), (120) No caso específico de células solares orgânicas, alguns trabalhos mostram que a presença de cargas na interface (*band-bending*) pode resultar no efeito chamado de “curva S”, que em suma, significa uma drástica redução do FF e consequentemente da eficiência (44), além da redução do potencial de circuito aberto V_{oc} . (128) Nesta seção, investigaremos a dinâmica envolvendo a troca de cargas entre o polímero e o metal (ITO).

7.1.1 Resultados e discussão

Conforme apresentado no capítulo anterior, quando um metal com função trabalho ϕ_m é colocado em contato com um semiconductor (polímero) com nível de Fermi ϕ_s , troca de cargas entre o metal e o semiconductor ocorrerão (desde que inicialmente $\phi_m \neq \phi_s$) até que a condição de equilíbrio $\phi_m = \phi_s$ na interface se estabeleça. Na interface ITO/P3HT, a diferença $\phi_s - \phi_m$ é em torno de 0,5 V, conforme estimado através da medida C-V (Figura 31b). A Figura 37 apresenta as medidas de CELIV realizadas no dispositivo com a arquitetura ITO/P3HT/Ag, cuja os detalhes experimentais da medida se encontram na seção 3.4.

Figura 37 - Medida de CELIV realizada no dispositivo ITO/P3HT/Ag, aplicando a tensão positiva no a) ITO e b) na Ag. A rampa de tensão dada pela razão entre a voltagem máxima aplicada $V_{máx}$ e o tempo de duração da rampa τ_{rampa} foi variada entre 25000 e 75000 V/s. As setas indicam a região onde a voltagem aplicada no dispositivo é de 0,5 V. É nessa região onde o pico de corrente começa a aparecer.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A medida de CELIV consiste na aplicação de duas rampas lineares de tensão separadas por um intervalo de tempo Δt . O intervalo de tempo utilizado na medida apresentada na Figura 37 foi de $2\mu\text{s}$. Inicialmente as medidas foram feitas aplicando a voltagem positiva no ITO, Figura 37a; e em seguida aplicando-se o positivo na Ag, Figura 37b. As setas da Figura 37a indicam o ponto na qual a voltagem aplicada no dispositivo é de 0,5 V. A partir dessa voltagem, as cargas acumuladas na interface são liberadas e passam a ser conduzidas até a sua coleta pelos eletrodos. Pelo fato de que $\phi_m > \phi_s$, as cargas acumuladas no P3HT são positivas (acumulação de buracos), e a extração dos buracos resulta em um pico na curva $J(t)$ conforme ilustrado na Figura 37a. O pico se desloca para tempos mais longos à medida que a taxa de aumento da voltagem A é reduzida. Isso acontece porque o tempo em que a rampa leva para atingir a voltagem de 0,5 V é maior; esse comportamento é observado através da redução de A de 25000 para 50000 e 75000 V/s. Quando a polarização do dispositivo é invertida (positivo na Ag), somete a corrente de deslocamento $j(0)$ é observada. Devido ao fato de que a corrente de deslocamento é proporcional à derivada do potencial elétrico aplicado ($j(0) = C dV/dt$), $j(0)$ deve variar para diferentes valores de $V_{\text{máx}}$ aplicadas na amostra, pois $A = V_{\text{máx}}/\tau_{\text{rampa}}$. A inexistência de um pico na curva $J(t)$, quando a voltagem positiva é aplicada no eletrodo Ag, indica que a quantidade de buracos na interface P3HT/Ag é desprezível, pois os valores da função trabalho da prata e do nível de Fermi do P3HT são muito próximos. Outra observação relevante é que o pico de corrente existente na primeira rampa de tensão ($A = 75000$ V/s) não aparece quando a segunda rampa é aplicada, indicando que as cargas foram totalmente removidas do interior do dispositivo. Porém, ao aplicar-se a sequência de rampas após alguns milissegundos, o pico de corrente é novamente observado somente na primeira rampa.

Observamos que uma vez varrida da interface ITO/P3HT, a quantidade total dessas cargas leva algum tempo para ser recomposta. Essa observação se dá devido ao fato de que quanto maior for o tempo entre a aplicação de duas rampas consecutivas Δt , maior é a recuperação do pico CELIV. Elaboramos então um experimento que teve por objetivo obter uma acompanhar a dinâmica de formação da carga acumulada nessa interface, isto é, como ela se recupera no tempo. O experimento consiste em utilizar diferentes intervalos de tempo Δt entre a primeira e a segunda rampa de tensão.

A Figura 38a apresenta um conjunto de medida de CELIV realizadas com diferentes intervalos de tempo Δt entre a primeira e a segunda rampa de voltagem aplicada. Na primeira medida de recuperação, usamos $\Delta t = 2\mu\text{s}$, e praticamente a resposta de corrente foi a corrente de deslocamento, ou seja, nenhum vestígio de recuperação foi detectado. Para $\Delta t = 64\mu\text{s}$ observamos uma pequena recuperação, e para $\Delta t = 1024\mu\text{s}$, o pico CELIV registrado

praticamente reproduziu aquele obtido com a aplicação da primeira rampa de tensão. Com as medidas de CELIV realizadas para diferentes Δt 's, a quantidade de carga em cada medida foi calculada através da integração de $J(t)$ no tempo, sempre com o cuidado de eliminar a contribuição da corrente de deslocamento.

Figura 38 - a) Curvas de CELIV obtidas utilizando diferentes intervalos de tempo Δt entre as rampas de tensão. b) Quantidade de carga Q extraída na segunda rampa em função do total Q_0 (extraído pela primeira rampa). A linha em vermelho representa o ajuste utilizando uma função exponencial, cuja o tempo característico de recuperação τ_{rec} foi de $230\mu s$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A quantidade de carga (normalizada) extraída com a aplicação da segunda rampa de tensão em função do intervalo Δt é mostrada na Figura 38b. A linha em vermelho representa o resultado de um ajuste utilizando uma função exponencial. Desse ajuste é possível estimar o tempo de recuperação das cargas da interface τ_{rec} igual a 230 μ s. O tempo de recuperação τ_{rec} é muito longo, quando comparado com os tempos de trânsito t_{tr} (Capítulo 6), e da relaxação dielétrica do circuito τ_{RC} e do tempo de vida τ dos portadores (Capítulo 5). Os tempos t_{tr} e τ estão geralmente abaixo de 20 μ s, já o tempo τ_{RC} pode ser estimado a partir das curvas de CELIV, quando após a aplicação da rampa de tensão a amostra é mantida em curto-circuito durante o intervalo Δt . Assim como na carga ou descarga de um capacitor, o tempo de relaxação do circuito τ_{RC} pode ser calculado através das curvas de carga ou descarga da corrente. Essa corrente pode ser observada nas medidas mostradas na Figura 38a após a aplicação da rampa de tensão. O tempo τ_{RC} estimado é de aproximadamente 2 μ s, sendo muito menor do que τ_{rec} . A seguir propomos um modelo para explicar a dinâmica da troca de cargas para a interface metal/polímero.

Logo após a aplicação da primeira rampa de tensão, a amostra é mantida em curto-circuito durante o tempo intervalo Δt . Como vimos anteriormente, devido ao rápido tempo τ_{RC} o nível de Fermi do ITO e da Ag são nivelados rapidamente através da ida de elétrons da Ag para o ITO. As cargas agora armazenadas nos contatos (ITO e Ag) geram um potencial que varia linearmente entre as placas, distorcendo também os níveis HOMO, LUMO e de Fermi do P3HT, conforme mostrado na Figura 39a. Os esquemas da Figura 39 mostram uma distribuição gaussiana de densidades de estados em torno do estado HOMO (o mesmo ocorre para o LUMO). Essa distribuição é bem aceita na literatura, visto que os filmes poliméricos são sistemas desordenados e depois de décadas de trabalhos sobre dinâmica de transporte em sistemas desordenados, experimentais e de simulação numérica (17), chegou-se à conclusão que o processo de condução se dá via saltos (*hopping*) ou tunelamento entre estados localizados, cuja distribuição em torno de um “eixo de mobilidade” obedece uma forma gaussiana. Essa visão mais realista sobre a estrutura eletrônica do sistema polimérico não impede, entretanto, de usar o conceito de nível de Fermi. Portanto, na situação de equilíbrio, o nível de Fermi do P3HT deve se alinhar com os do ITO e da Ag e, para isso, elétrons do nível HOMO do P3HT devem ser transferidos para o ITO. À medida que os elétrons são transferidos, cargas positivas são deixadas no polímero, o que resulta em uma curvatura do HOMO e do LUMO (Figura 39b). A largura da curvatura W , também chamada de *band bending*, foi medida por M. Schneider et al. (120), sendo da ordem de 40 nm.

Figura 39 - a) Nivelamento dos níveis do ITO e da Ag quando os contatos são mantidos em curto-circuito; b) curvatura dos níveis HOMO e de Fermi do P3HT à medida em que os elétrons são transferidos do P3HT para o ITO; e c) esquema envolvendo os processos de transferência de elétrons do P3HT para o ITO.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Conforme mostrado na Figura 39c, os elétrons precisam superar a barreira energética de aproximadamente 0,5 eV para que sejam transferidos para o ITO. O valor de 0,5 V foi previamente obtido da medida de C-V e da curva de CELIV. Portanto, somente os elétrons mais próximos da interface, são promovidos até estados com energia igual ou superior ao nível de Fermi do ITO (processo 2). Em seguida, os elétrons no P3HT podem ser transferidos por

tunelamento para o ITO, finalizando o processo de transferência (processo 3). Porém, a quantidade de carga presente em camadas imediatamente próximas (≈ 2 nm) ao ITO pode não ser suficiente para que o total nivelamento ocorra. Dessa maneira, cargas de regiões mais distantes da interface devem migrar até próximo da interface para que a transferência ocorra (processo 1).

O processo de promoção de elétrons de estados próximos ao nível central do HOMO (nível de transporte) para níveis mais excitados, pode ser explicado pela estatística de Boltzmann. Esse processo já é utilizado pelo modelo GDM e de ativação térmica do tipo Arrhenius para explicar fenômenos envolvendo o transporte de carga em função da temperatura. Dessa forma o tempo envolvido nessa promoção é dado pela seguinte equação:

$$\tau_{rec} = (\nu_0)^{-1} \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (27)$$

onde ν_0 é a frequência de fônon, da ordem de 10^{12} Hz (121), (129). Utilizando o valor $\tau_{rec} = 230\mu s$ obtido dos ajustes experimentais, o valor da energia ΔE é de $\approx 0,5$ eV. Esse valor está em excelente acordo com a diferença entre a função trabalho do ITO e do nível de Fermi do P3HT encontrado na literatura. (120,130-131)

7.2 Medidas em atmosfera ambiente

O efeito do oxigênio em dispositivos eletrônico orgânicos tem chamado atenção pois a vida útil dos dispositivos ainda é um fator limitante para aplicações comerciais desses dispositivos. Em particular, as células solares orgânicas (OPVs), quando em contato com a atmosfera ambiente, contendo umidade e oxigênio, sofre enorme perda na corrente de curto-circuito J_{SC} , no potencial de circuito aberto V_{OC} e no fator de preenchimento FF , reduzindo drasticamente a eficiência de conversão. (132-134) O efeito do oxigênio nos dispositivos está principalmente com a degradação dos contatos metálicos e com a dopagem do polímero. (135-137) A interação entre o oxigênio com polímeros conjugados foi investigada por M.S.A. Abdou et al., mostrando que o oxigênio molecular forma um complexo de transferência de carga reversível (137). Devido à alta afinidade eletrônica do O_2 com anéis de tiofeno, as moléculas de oxigênio retiram um elétron do polímero inicialmente neutro, formando o complexo $O_2^- - P3HT^+$. Nesta seção investigaremos temporalmente a difusão do oxigênio no dispositivo, bem como a dinâmica de dopagem do P3HT por O_2 .

7.2.1 Resultados e discussão

A Figura 40 apresenta as curvas de CELIV obtidas no dispositivo com arquitetura ITO/P3HT/Ag, em atmosfera inerte (N_2), e com diferentes tempos de exposição. Nota-se que em atmosfera inerte somente o “Pico A” é observado. O Pico A é oriundo da extração de cargas acumuladas na interface ITO/P3HT, conforme discutido na seção anterior. À medida que o tempo de exposição ao ambiente aumenta, o Pico A começa a diminuir ao passo que outro pico, denominado “Pico B”, surge e cresce com o tempo de exposição ao O_2 . Após aproximadamente 60 minutos, o pico A desaparece totalmente, e somente o Pico B é observado. O fato do Pico B ter seu início logo no começo da aplicação da rampa indica que nesse caso as cargas estão inicialmente livres, sendo portanto diferente do caso do Pico A.

Figura 40 - Medida de CELIV realizada no dispositivo ITO/P3HT/Ag, em atmosfera inerte (N_2) e exposta ao ambiente. Inicialmente somente um pico no meio da curva $J(t)$ é observado, denominado “Pico A”. À medida que o tempo de exposição ao ar aumenta, outro pico denominado “Pico B” surge no início da medida.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para verificar a dinâmica de redução do Pico A e de surgimento do Pico B, calculamos a quantidade de carga dos dois picos separadamente. Essa medida foi realizada expondo-se os dispositivos em duas atmosferas distintas: ambiente, com umidade do ar em torno de 50% e em “ambiente seco”, com umidade inferior a 5%, medida por um higrômetro. A Figura 41 apresenta a quantidade de carga normalizada referente aos picos A e B em função do tempo de exposição, medida em atmosfera com umidade de 50%. Em atmosfera seca, o processo é semelhante porém ligeiramente mais rápido, indicando que o oxigênio é o elemento com maior participação na dopagem. É importante destacar que taxa de surgimento do Pico B é semelhante a taxa de redução do Pico A, sugerindo que o mecanismo que governa os dois processos possui a mesma origem.

Figura 41 - Quantidade de carga calculada para os picos A e B, em função do tempo de exposição. Neste caso, o resultado refere-se a exposição do dispositivo na atmosfera ambiente (umidade de $\approx 50\%$).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Outro fator a ser destacado, é que após 60 minutos pode ser observado o aparecimento do Pico B na extração da segunda rampa de tensão, conforme apontado na Figura 40. Este fato sugere que o tempo de recuperação do Pico B, deve ser mais rápido do que o do Pico A. Para investigar essa hipótese, foram realizadas medidas de CELIV utilizando diferentes intervalos Δt entre as rampas de tensão. As curvas de CELIV são apresentadas na Figura 42a e a quantidade de carga calculada em função de Δt é mostrada na Figura 42b. Nesse caso, o tempo de recuperação τ_{rec} é de apenas $12\mu s$. Outro detalhe a ser observado, é que mesmo no menor intervalo Δt utilizado ($2\mu s$), aproximadamente 20% do total de carga já é extraída pela segunda

rampa. Em seguida propomos um modelo para explicar o desaparecimento do Pico A em detrimento do aparecimento do Pico B.

Figura 42 - a) Medidas de CELIV após a exposição ao ambiente; b) quantidade de carga calculada em função do intervalo de tempo Δt . A linha em vermelho representa o ajuste utilizando uma função exponencial. O tempo de recuperação neste caso foi de $12\mu\text{s}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Em atmosfera inerte, o nível de Fermi do P3HT está energeticamente localizado no meio do *gap* (em torno de -4,2 eV), devido à ausência de dopagem. Em consequência da proximidade da função trabalho da Ag (-4,26 eV) (138) com o nível de Fermi do P3HT, a curvatura das

bandas do P3HT nessa interface é muito pequena. Por outro lado, uma intensa curvatura na interface ITO/P3HT é observada. A Figura 43a ilustra simplificada este equilíbrio. Com a exposição ao ambiente, as moléculas de oxigênio entram em contato com a Ag, e também se difundem para o interior da camada ativa (P3HT). Nesta etapa dá-se o início ao processo de dopagem explicado por M.S.A. Abdou et al. (137). Inicialmente o oxigênio retira um elétron do P3HT, formando o íon O_2^- , em razão disso o P3HT fica com um buraco livre em sua banda de valência (HOMO). À medida que mais elétrons são capturados pelas moléculas de O_2 , mais buracos livres são “criados” no HOMO do P3HT. Esse processo é similar ao de dopagem do Silício quando substituído pelo Boro. Como consequência da dopagem, o nível de Fermi do P3HT se desloca em direção ao HOMO. (139) Logo, quanto mais próximo do HOMO, menor a diferença entre a função trabalho do ITO e do nível de Fermi do P3HT. Portanto, menos cargas são necessárias para o nivelamento energético nessa interface, menor é a curvatura das bandas do P3HT, e o Pico A se torna cada vez menos intenso. Paralelamente a esse efeito, a Ag sofre oxidação devido à exposição ao oxigênio. Quando a Ag sofre oxidação, sua função trabalho aumenta de -4,26 eV até -5,0 eV, dependendo de seu grau de oxidação. (138), (140), (141) Assim sendo, a curvatura nesta interface é pequena. A situação de equilíbrio quando o dispositivo é exposto a um tempo longo, é idealmente ilustrado na Figura 43b.

Embora essa situação de equilíbrio pareça pouco provável, podemos através dela explicar o porquê do desaparecimento do Pico A e o consequente surgimento do Pico B. Devido também ao realinhamento do nível de Fermi com a função trabalho do ITO, os buracos gerados pela dopagem são “livres” para se mover desde o início da aplicação da rampa de tensão, o que não ocorre com o pico A. Por outro lado, o tempo de recuperação, mais rápido neste caso, pode estar relacionado a menor barreira ΔE para a transferência do elétron para os contatos metálicos. Com a oxidação da Ag, sua função trabalho passa a ser maior do que a do ITO, dessa maneira a recuperação das cargas após a aplicação da primeira rampa de tensão pode ocorrer via a transferência dos elétrons do P3HT para a Ag ao invés do ITO. Utilizando o tempo de recuperação de 12 μs , a barreira ΔE é de aproximadamente 0,42 eV.

Figura 43 - a) diagrama de bandas do dispositivo ITO/P3HT/Ag antes da exposição ao ambiente, com destaque aos efeitos de oxidação da Ag e de dopagem do P3HT; b) Condição de equilíbrio após um longo período de exposição (acima de 60 minutos).

Fonte: Elaborada pelo autor.

7.3 Conclusão

Neste capítulo estudamos a dinâmica da formação da região de depleção na interface entre o ITO e o P3HT, bem como a dinâmica de dopagem do P3HT através das moléculas de oxigênio. As medidas foram realizadas em dispositivos com arquitetura ITO/P3HT/Ag, utilizando a técnica de CELIV. A dinâmica da formação da região de depleção foi estudada mantendo-se o dispositivo em atmosfera inerte (N_2), ao passo que o estudo da dinâmica de dopagem do P3HT foi realizado expondo-se os dispositivos em duas atmosferas distintas: atmosfera ambiente (umidade 50%) e em “atmosfera seca” (umidade baixo de 5%).

Em atmosfera inerte, observamos que os buracos no P3HT próximo a interface com o ITO são removidos mediante a aplicação de uma rampa de voltagem, em particular, quando $V > 0,5$ V. Quando a medida é realizada novamente após um pequeno intervalo de tempo ($2\mu\text{s}$), nenhuma carga é detectada pela medida de CELIV. À medida que o tempo entre a primeira e a segunda medida aumenta, as cargas começam a surgir novamente, indicando um processo temporal de recuperação das cargas na interface. O tempo de recuperação deste processo foi estimado em torno de $230\mu\text{s}$. O mecanismo de recuperação de cargas foi modelado através da promoção de elétron do nível HOMO do P3HT para estados com energia maior ou igual ao nível da função trabalho do ITO. Esse processo é assistido termicamente de acordo com a estatística de Boltzmann. Utilizando o tempo de recuperação calculado, a energia de ativação deste processo é em torno de $0,5$ eV, em acordo com a diferença entre o HOMO do P3HT e a função trabalho do ITO encontrada na literatura.

Quando exposto ao oxigênio, dois efeitos em paralelo são observados: o aparecimento de um novo pico (denominado pico B) em detrimento do desaparecimento do Pico A. Esse pico, diferentemente da forma do pico A, surge logo no início da curva de $J(t)$ (CELIV). O mecanismo de desaparecimento do Pico A e aparecimento do Pico B, pode ser explicado devido à difusão de oxigênio para o interior do filme polimérico (P3HT), causando a dopagem do P3HT devido à remoção de elétrons do HOMO pelas moléculas de O_2 . O oxigênio também pode causar a oxidação da Ag, resultando no aumento de sua função trabalho de $-4,26$ até $-5,0$ eV. O tempo de recuperação do Pico B é bem menor do que o estimado para o Pico A, sendo de aproximadamente $12\mu\text{s}$. Esse tempo mais curto pode ser devido a menor barreira energética para a transferência dos elétrons do P3HT para a Ag. Utilizando o tempo de recuperação de $12\mu\text{s}$, a barreira energética estimada é de $0,42$ eV.

Outro fato a ser destacado, é que os elétrons fixos nos átomos de oxigênio e os buracos livres para se moverem, formam a condição ideal para a medida de mobilidade de carga com a técnica de CELIV inicialmente proposta por G. Juska (71). A mobilidade de buracos para o P3HT sob estas condições é de $1,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, muito próximo do valor obtido utilizando a técnica de TOF apresentada no Capítulo 6.

8 CONCLUSÃO

Esse capítulo apresenta um sumário desta tese, destacando as contribuições dadas à área de células solares orgânicas oriundas das pesquisas realizadas no período, e também alguns pontos essenciais que ainda devem ser estudados em trabalhos futuros.

Como já foi enfatizado nesta tese, a área de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, sobretudo os de estrutura de heterojunção de volume (*Bulk-heterojunction organic solar cells* - BHJ-OSC), tem se mantido muito ativa na última década devido ao potencial que esses dispositivos mostram na conversão direta da energia solar em energia elétrica. Concomitantemente, esses dispositivos, cuja camada ativa é um filme bifásico eletrônico e nanoestruturado, formado por um polímero doador (absorvedor de luz) e uma molécula muito eletronegativa, mostram-se sistemas muito complexos no qual muitos fenômenos observados ainda carecem de uma explicação mais profunda. O protótipo das BHJ-OSCs mais estudado é o formado pelo polímero poli(3-hexiltiofeno) régio-regular (rr-P3HT) e pela molécula aceitadora butirato de metila do fenil- C_{60} (PCBM). Muitos trabalhos na literatura recente têm procurado entender os mecanismos de geração, recombinação e transporte de portadores ao longo do dispositivo, que é um sistema multicamada (ITO/PEDOT:PSS/rr-P3HT:PCBM/Ca/Al), e portanto, não só os fenômenos ao longo da camada ativa (rr-P3HT:PCBM) são importantes, mas também os fenômenos de interface têm papel importante no desempenho das células fotovoltaicas. Nesse sentido, além dos estudos sobre os processos de geração e de transporte de portadores nas células fabricadas e de efeitos de interfaces, esse trabalho procurou estabelecer uma relação entre as grandezas físicas ligadas à fotogeração e o transporte de portadores com os parâmetros da célula, como a corrente de curto-circuito (J_{sc}), o fator de preenchimento (FF), a voltagem de circuito aberto (V_{oc}), e a eficiência (η). As grandezas fundamentais que foram estudadas são a probabilidade de dissociação dos estados de transferência de carga (P), a mobilidade dos portadores (μ), e o tempo de vida dos portadores (τ). Os capítulos 4 a 7 estão diretamente relacionados a esses efeitos e fenômenos.

A primeira contribuição desta tese foi a de estabelecer um critério de fabricação de células do tipo BHJ no Grupo de Polímeros Bernhard Gross, com boa eficiência e ótima reprodutibilidade. Essa conquista foi um grande avanço na área de fabricação de dispositivos eletrônicos orgânicos, não só para o GPBG, mas também para vários outros grupos de pesquisa pertencentes à rede do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Eletrônica Orgânica (INEO).

O Capítulo 4 descreve o modelo analítico que desenvolvemos para explicar as medidas de fotocorrente em função da tensão externa aplicada $J_{ph}(V)$ com a temperatura. No capítulo seguinte descrevemos as medidas realizadas de fotocorrente, para diferentes temperaturas no intervalo entre 100 e 340 K, e delas os valores extraídos para a J_{sc} , o FF , a V_{oc} , e η . No Capítulo 5 foram apresentadas as medidas de transiente de fotovoltagem (TPV) e de foto-CELIV, das quais foi possível obter, respectivamente, os valores do tempo de vida τ e da mobilidade de portadores μ , para diferentes temperaturas.

Os ajustes das medidas de fotocorrente feitas com a equação do modelo desenvolvido usaram como parâmetros de ajuste o produto $\mu\tau$ e a probabilidade P . Os valores ajustados de $\mu\tau$ concordaram muito bem com os medidos para temperaturas acima de 300 K, e mesmo para temperaturas baixas os valores não foram muito discrepantes. Além disso, esses valores, e também o de P são concordantes com os encontrados na literatura. Ajustes feitos com a equação de Hecht, comumente usada por vários autores, mostraram-se inferiores aos do nosso modelo. Esses resultados, além de mostrar a validade do modelo por nós desenvolvidos, permitiu estabelecer algumas relações entre os parâmetros da célula e as grandezas microscópicas de geração e condução ao longo da célula.

Os Capítulos 6 e 7 mostraram estudos sobre efeitos de transporte, através de medidas realizadas com as técnicas tempo-de-voo (TOF) e CELIV. Em particular, no Capítulo 6 apresentamos uma possibilidade para a medida de mobilidade de carga em filmes finos, utilizando um procedimento similar ao do TOF. Resultados ainda preliminares indicam a viabilidade da técnica, porém a técnica precisa ser melhor explorada, principalmente para a medida da mobilidade de elétrons no P3HT, e da mobilidade de cargas de outros polímeros. A mobilidade de buracos no P3HT obtida da medida de TOF foi de $2,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. No Capítulo 7, apresentamos um estudo da dinâmica de recuperação de cargas da interface metal/polímero e de dopagem devido à exposição ao oxigênio. Utilizando a técnica de CELIV, verificamos que as cargas de interface podem ser removidas mediante a aplicação de uma voltagem externa. Uma vez removida, o processo de recuperação das cargas pode ser lento, dependendo da barreira energética para a transferência dessas cargas de um material para o outro. Ainda neste capítulo, apresentamos a dinâmica de dopagem do P3HT devido ao oxigênio. Foi constatado que a geração de buracos livres no P3HT, resultante do processo de dopagem, se estabiliza em torno de 60 minutos após o início da exposição. Uma vez removidas as cargas livres do P3HT mediante a aplicação de uma voltagem externa, essas cargas são recuperadas no dispositivo em um tempo de alguns microssegundos. Os elétrons fixos pelas moléculas de oxigênio e os

buracos livres no P3HT formam a condição ideal para o cálculo de mobilidade de carga utilizando o CELIV. A mobilidade de buracos calculada nestas condições foi de $1,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, similar ao valor obtido utilizando a técnica de TOF.

Os resultados e as conclusões desta tese deram uma contribuição significativa à área de dispositivos fotovoltaicos do tipo BHJ, não só sobre grandezas fundamentais da camada ativa, como a mobilidade dos portadores e seu tempo de vida, mas também na correlação entre essas grandezas e os parâmetros que definem uma célula solar. No entanto, esses resultados deixam claro que ainda há muitos efeitos e fenômenos a serem investigados. A suposição de que as mobilidades e os tempos de vida dos elétrons (na fase PCBM) e dos buracos (na fase P3HT) ainda necessita de confirmação. Para isso, propomos como trabalho futuro repetir várias das medidas aqui realizadas (J - V , foto-CELIV, e TPV) em dispositivos de P3HT:PCBM variando-se a razão molar entre o P3HT e o PCBM. Como é conhecido na literatura, as mobilidades de elétrons e buracos variam com essa razão molar. É também aconselhável elaborar modelos, ainda que resolvidos numericamente, que possam não só explicar os fenômenos de transporte para um caso mais geral, onde o livre caminho médio (w) dos elétrons e buracos sejam diferentes, mas que mostrem que para o caso em que os dois livres caminhos médio convirjam, a equação 25 se mantenha válida.

Recentemente tem aparecido novas moléculas poliméricas de *gap* eletrônico estreito, que portando são candidatos em potencial enquanto absorvedor/doador numa camada ativa de uma BHJ. A família dos polímeros PDBTTT e também dos derivados do fulereno como o PC₇₁BM, são fortes candidatos a produzirem células de maior eficiência, e por esse motivo, investigações com esses materiais devem ser realizadas. Para complementar as medidas realizadas nos Capítulos 6 e 7, que forneceram os valores de mobilidade e tempo de vida, propomos a investigação da dependência dessas grandezas com a densidade de portadores. Para isso a técnica de TPC – transiente de fotocorrente, similar à técnica de TPV, porém neste caso é monitorado o decaimento no tempo da corrente de curto-circuito J_{SC} , é uma das candidatas em potencial para esses estudos.

REFERÊNCIAS

- 1 GASES do efeito estufa. 2014. Disponível em:
<http://pt.wikipedia.org/wiki/Gases_do_efeito_estufa>. Acesso em: 29 out. 2014.
- 2 ANNUAL greenhouse gas index. 2014. Disponível em:
<<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/aggi/>>. Acesso em: 29 out. 2014.
- 3 RENEWABLES Interactive Map.2012. Disponível em:
<<http://www.map.ren21.net/GSR/GSR2012.pdf>>. Acesso em: 29 out. 2014.
- 4 SOLAR costs. 2014. Disponível em: <http://solarcellcentral.com/cost_page.html>. Acesso em: 29 out. 2014.
- 5 JØRGENSEN, M.; NORRMAN, K.; GEVORGYAN, S. A.; TROMHOLT, T.; ANDREASEN, B.; KREBS, F. C. Stability of polymer solar cells. **Advanced Materials**, v. 24, n. 5, p. 580–612, 2012.
- 6 FULERENO. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Fulereo>>. Acesso em: 03 nov. 2014.
- 7 SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. Journal of the Chemical Society, **Chemical Communications**, n. 16, p. 578-580, 1977. doi: 10.1039/C39770000578.
- 8 CHIANG, C. K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, p. 1098–1101, 1977. doi: 10.1103/PhysRevLett.39.1098.
- 9 ATKINS, P. W. **Princípios de química**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- 10 PEIERLS, R. E. **Quantum theory of solids**. Oxford: Clarendon Press, 1956.
- 11 SANTOS, L. F. **Estudos de processos de transporte em dispositivos poliméricos emissores de luz**. 2003. 171 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- 12 BÄSSLER, H.; KÖHLER, A. Charge transport in organic semiconductors. **Topics in Current Chemistry**, v. 312, n. 1, p. 1-65, 2012.
- 13 LAQUAI, F.; WEGNER, G.; BÄSSLER, H. What determines the mobility of charge carriers in conjugated polymers? **Philosophical Transactions Series A: mathematical, physical, and engineering sciences**, v. 365, n. 1855, p. 1473–87, 2007.
- 14 COROPCEANU, V. et al. Charge transport in organic semiconductors. **Chemical Reviews**, v. 107. p. 926-952, 2007.
- 15 MARCUS, R. A. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I. **Journal of . Chemical Physics**, v. 24, n. 5, p. 966, 1956.

- 16 MILLER, A.; ABRAHAM, E. Impurity conduction at low concentrations. **Physical Review**, v. 120, n. 3, p. 745–755, 1960.
- 17 CARLO, A. M.; STUDY, S.; BÄSSLER, H. Charge transport in disordered organic photoconductors. **Physica Status Solidi B**, v. 15, 1993. doi: 10.1002/pssb.2221750102.
- 18 GARTSTEIN, Y. N.; CONWELL, E. M. High-field hopping mobility in molecular systems with spatially correlated energetic disorder. **Chemical Physics Letters**, v. 245, n. 4–5, p. 351–358, 1995.
- 19 HERTEL, D.; BÄSSLER, H. Photoconduction in amorphous organic solids. **Chemphyschem**, v. 9, n. 5, p. 666–688, 2008.
- 20 KAO, K. C.; HWANG, W. **Electrical transport in solids**. Oxford: Pergamon Press, 1981.
- 21 NEAMEN, D. A. **Semiconductor physics and devices**, 3rd ed. New York: Mc Graw Hill, 2003.
- 22 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, p. 034507, 2009.
- 23 ARKHIPOV, V. I.; WOLF, U.; BA, H. Current injection from a metal to a disordered hopping system. II. comparison between analytic theory and simulation. **Physical Review B**, v. 59, n. 11, p. 7514–7520, 1999.
- 24 WANG, H. et al. Exciton diffusion and charge transfer dynamics in nano phase-separated P3HT/PCBM blend films. **Nanoscale**, v. 3, n. 5, p. 2280–2285, 2011.
- 25 SARICIFTCI, N. S. et al. Semiconducting polymers (as donors) and buckminsterfullerene (as acceptor): photoinduced electron transfer and heterojunction devices. **Synthetic Metals**, v. 59, n. 3, p. 333–352, 1993.
- 26 YU, G.; HEEGER, A. J. Charge separation and photovoltaic conversion with internal donor / acceptor heterojunctions in polymer composites. **Journal of Applied Physics**, v. 78, p. 1–6, 1995.
- 27 SARICIFTCI, N. S. et al. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. **Science**, v. 258, n. 5087, p. 1474–1476, 1992.
- 28 GAO, F.; INGANÄS, O. Charge generation in polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. **Physical Chemistry and Chemical Physics**, v. 16, p. 20291–20304, 2014. doi: 10.1039/C4CP01814A.
- 29 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, 1984.
- 30 SIEVERS, D. W.; SHROTRIYA, V.; YANG, Y. Modeling optical effects and thickness dependent current in polymer bulk-heterojunction solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 11, p. 114509, 2006.

- 31 NEJPGREK, S. et al. Free charge carrier formation in polymers under illumination. **Polymer Advanced Technologies**, v. 7, 1996. doi: 10.1002/(SICI)1099-1581(199605)7:5/6<459::AID-PAT510>3.0.CO;2-J.
- 32 KOSTER, L. et al. Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. **Physical Review B**, v. 72, n. 8, p. 085205, 2005.
- 33 SHOAEE, S. Charge photogeneration in donor/acceptor organic solar cells. **Journal of Photonics Energy**, v. 2, n. 1, p. 021001, 2012.
- 34 DEIBEL, C.; DYAKONOV, V. Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells. **Reports on Progress Physics**, v. 73, n. 9, p. 096401, 2010.
- 35 ONSAGER, L. Initial recombination of ions. **Physical Review**, v. 54, n. 8, p. 554–557, 1938.
- 36 SWORAKOWSKI, J.; JANUS, K.; VALA, M. Local states in organic materials : charge transport and localization. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation** v. 13, n. 5, p. 1001–1015, 2006.
- 37 LAMPERT, M. A.; MARK, P. **Current injection in solids**. New York: Academic Press, 1970.
- 38 SCHAFFERHANS, J. et al. Trap distribution and the impact of oxygen-induced traps on the charge transport in poly(3-hexylthiophene). **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 9, p. 093303, 2008.
- 39 NICOLAI, H. T. et al. Unification of trap-limited electron transport in semiconducting polymers. **Nature Materials**, v. 11, n. 10, p. 882–887, 2012.
- 40 SCHMECHEL, R.; VON SEGGERN, H. Electronic traps in organic transport layers. **Physica Status Solidi**, v. 201, n. 6, p. 1215–1235, 2004.
- 41 YU, C.-Y.; JEN, T.-H.; CHEN, S.-A. Traps in regioregular poly(3-hexylthiophene) and its blend with (6,6)-phenyl-C61-butyric acid methyl ester for polymer solar cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 10, p. 4086–92, 2013.
- 42 BERGER, R.; RAUH, J.; DYAKONOV, V.; DEIBEL, C. Effect of morphological changes on presence of trap states in P3HT:PCBM solar cells studied by cross-sectional energy filtered TEM and thermally stimulated current measurements. **Journal of Physical Chemistry C**, v.117, n. 45, p 23495–23499, 2013.
- 43 STEIGER, J.; SCHMECHEL, R.; VON SEGGERN, H. Energetic trap distributions in organic semiconductors. **Synthetic Metals**, v. 129, n. 1, p. 3–9, 2002.
- 44 WAGENPFAHL, A. et al. S-shaped current-voltage characteristics of organic solar devices. **Physical Reviews B**, v. 82, n. 11, p. 115306, 2010.

- 45 STROBEL, T.; DEIBEL, C.; DYAKONOV, V. Role of polaron pair diffusion and surface losses in organic semiconductor devices. **Physical Review Letters**, v. 105, n. 26, p. 266602, 2010.
- 46 DENNLER, B. G.; SCHARBER, M. C.; BRABEC, C. J. Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. **Reports on Progress Physics**. doi: 10.1088/0034-4885/73/9/096401
- 47 DEIBEL, C.; DYAKONOV, V.; BRABEC, C. J. Organic bulk-heterojunction solar cells. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, v. 16, p. 1517–1527, 2010.
- 48 LAKHWANI, G.; A. RAO, A.; FRIEND, R. H. Bimolecular recombination in organic photovoltaics. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 65, p. 557–81, 2014.
- 49 DEIBEL, C. Charge carrier dissociation and recombination in polymer solar cells. **Physica Status Solidi A**, v. 206, n. 12, p. 2731–2736, 2009.
- 50 PIVRIKAS, A. et al. Bimolecular recombination coefficient as a sensitive testing parameter for low-mobility solar-cell materials. **Physical Review Letters**, v. 94, n. 17, p. 176806, 2005.
- 51 KOSTER, L. J. A.; MIHAILETCHI, V. D. ; BLOM, P. W. M. Bimolecular recombination in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 5, p. 052104, 2006.
- 52 STREET, R. A.; COWAN, S.; HEEGER, A. J. Experimental test for geminate recombination applied to organic solar cells. **Physical Review B**, v. 82, n. 12, p. 121301, 2010.
- 53 MAUER, R. HOWARD, I. A.; LAQUAI, F. Effect of nongeminate recombination on fill factor in polythiophene/methanofullerene organic solar cells. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 24, p. 3500–3505, 2010.
- 54 CREDGINGTON, D. et al. Quantification of geminate and non-geminate recombination losses within a solution-processed small-molecule bulk heterojunction solar cell. **Advanced Materials**, v. 24, n. 16, p. 2135–41, 2012.
- 55 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.
- 56 LANGEVIN, P. Recombinaison et mobilités des ions dans les gaz. **Annales de Chimie et de Physique**, v. 28, p. 433, 1903.
- 57 HÄUSERMANN, R. et al. Coupled optoelectronic simulation of organic bulk-heterojunction solar cells : parameter extraction and sensitivity analysis. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 10, p. 104507, 2009.
- 58 KOSTER, L. J. A. et al. Light intensity dependence of open-circuit voltage of polymer:fullerene solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 12, p. 123509, 2005.

59 BOLAND, P. LEE, K.; NAMKOONG, G. Device optimization in PCPDTBT:PCBM plastic solar cells. **Solar Energy Materials Solar Cells**, v. 94, n. 5, p. 915–920, 2010.

60 GIEBINK, N.C. et al. Ideal diode equation for organic heterojunctions. II. the role of polaron pair recombination. **Physical Review B**, v. 82, n. 15, p. 155306, 2010.

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

62 STREET, R. A. et al. Interface state recombination in organic solar cells. **Physical Review B**, v. 81, n. 20, p. 205307, 2010.

63 SHOCKLEY, W.; READ, W. Statistics of the recombinations of holes and electrons. **Physical Review**, v. 87, n. 5, p. 835–842, 1952.

64 HALL, R. N. Electron-hole recombination in Germanium. **Physical Review**, 87, p. 387, 1952.

65 ADRIAENSSENS, G. J.; ARKHIPOV, V. I. Non-Langevin recombination in disordered materials with random potential distributions. **Solid State Communications**, v. 103, n. 9, p. 541–543, 1997.

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

67 AM 1.5G. 2015. Disponível em: <[http://en.wikipedia.org/wiki/Air_mass_\(solar_energy\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Air_mass_(solar_energy))>. Acesso em: 13 jan. 2015.

68 SHROTRIYA, V. et al. Accurate measurement and characterization of organic solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 16, n. 15, p. 2016–2023, 2006.

69 DONG, W. J.; JUNG, G. H.; KIM, S. Y.; LEE, J.-L. Effect of ultraviolet–ozone on ITO/P3HT interface for PEDOT:PSS-free polymer solar cells. **Solar Energy Materials Solar Cells**, v. 109, p. 240–245, 2013.

70 NEWPORT. Disponível em: <<http://www.newport.com/Technical-Note-Simulation-of-Solar-Irradiation/411986/1033/content.aspx>>. Acesso em: 04 maio 2015.

71 JUSKA, G.; ARLAUSKAS, K.; VILIUNAS, M.; KOCKA, J. Extraction current transients: new method of study of charge transport in microcrystalline silicon. **Physical Review Letters**, v. 84, n. 21, p. 4946–9, 2000.

72 ÖSTERBACKA, R. et al. Mobility and density relaxation of photogenerated charge carriers in organic materials. **Current Applied Physics**, v. 4, p. 534–538, 2004.

73 BAUMANN, A.; LORRMANN, J.; RAUH, D.; DEIBEL, C.; DYAKONOV, V. A new approach for probing the mobility and lifetime of photogenerated charge carriers in organic solar cells under real operating conditions. **Advanced Materials**, v. 24, n. 32, p. 4381–4386, 2012.

74 SHUTTLE, C. G. et al. Experimental determination of the rate law for charge carrier decay in a polythiophene: fullerene solar cell. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 9, p. 093311, 2008.

75 CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 255–263, 2005.

76 MENARD, K. P. **Dynamic mechanical analysis**: a practical introduction. Boca Raton: CRC Press, 1998.

77 GOODMAN, A. M.; ROSE, A. Double extraction of uniformly generated electron-hole pairs from insulators with noninjecting contacts. **Journal of Applied Physics**, v. 42, p. 2823–2830, 1971.

78 SOKEL, R.; HUGHES, R. C. Numerical analysis of transient photoconductivity in insulators. **Journal of Applied Physics**, v. 53, p. 7414–7424, 1982.

79 MIHAILETCHI, V. D.; KOSTER, L. J. A.; HUMMELEN, J. C.; BLOM, P. W. M., Photocurrent generation in polymer-fullerene bulk heterojunctions. **Physical Review Letters**, v. 93, n. 21, p. 216601, 2004.

80 ONSAGER, L. Deviations from Ohm's law in weak electrolytes. **Journal of Chemical Physics**, v. 2, n. 1934, p. 599–5615, 1934.

81 MIHAILETCHI, V. D.; WILDEMAN, J.; BLOM, P. W. M. Space-charge limited photocurrent. **Physical Review Letters**, v. 94, n. 12, p. 126602, 2005.

82 KOSTER, L. J. A.; MIHAILETCHI, V. D.; BLOM, P. W. M. Bimolecular recombination in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 5, p. 052104, 2006.

83 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.

85 KUMAR, P. et al. A model for the J-V characteristics of P3HT:PCBM solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 10, p. 104507, 2009.

86 LIMPINSEL, M.; WAGENPFAHL, A.; MINGEBACH, M.; DEIBEL, C.; DYAKONOV, V. Photocurrent in bulk heterojunction solar cells. **Physical Review B**, v. 81, n. 8, p. 085203, 2010.

87 KIRCHARTZ, T.; AGOSTINELLI, T.; CAMPOY-QUILES, M.; GONG, W.; NELSON, J. Understanding the thickness-dependent performance of organic bulk heterojunction solar cells: the influence of mobility, lifetime, and space charge. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 23, p. 3470–3475, 2012.

88 VON HETCH, K. Zum mechanismus des lichtelektrischen primarstromes in isolierenden Kristallen. **Zeitschrift für Physik**, v. 77, p. 235, 1932.

- 89 KOSTER, L. J. A.; SMITS, E.; MIHAILETCHI, V.; BLOM, P.W.M. Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. **Physical Review B**, v. 72, n. 8, p. 085205, 2005.
- 90 LI, G. et al. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. **Nature Materials**, v. 4, n. 11, p. 864–868, 2005.
- 91 MANDOC, M. M.; KOOISTRA, F. B.; HUMMELEN, J. C.; DE BOER, B.; BLOM, P. W. M. Effect of traps on the performance of bulk heterojunction organic solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 26, p. 263505, 2007.
- 92 YAMAMOTO, S.; OHKITA, H.; BENTEN, H.; ITO, S. Role of interfacial charge transfer state in charge generation and recombination in low-bandgap polymer solar cell. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 14804–14810, 2012.
- 93 GUO, J.; OHKITA, H.; BENTEN, H.; ITO, S. Charge generation and recombination dynamics in poly (3-hexylthiophene)/fullerene blend films with different regioregularities and morphologies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 6, p. 6154–6164, 2010.
- 94 DEIBEL, C. Charge carrier dissociation and recombination in polymer solar cells. **Physica Status Solidi A: applications and materials science**, v. 206, p. 2731–2736, 2009.
- 95 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, p. 6940, 2013.
- 96 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.
- 97 MIHAILETCHI, V.D.; BLOM, P.W.M.; HUMMELEN, J.C.; RISPENS, M.T. Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer: fullerene bulk heterojunction solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 10, p. 6849, 2003.
- 98 COUTINHO, D. J. **Estudo e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV) baseados em heterojunção de volume**. 2011. 99 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- 99 GARCIA-BELMONTE, G. Temperature dependence of open-circuit voltage in organic solar cells from generation–recombination kinetic balance. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 94, n. 12, p. 2166–2169, 2010.
- 100 BLAKESLEY, J. C.; NEHER, D. Relationship between energetic disorder and open-circuit voltage in bulk heterojunction organic solar cells. **Physical Review B**, v. 84, 2011.
- 101 BRABEC, C. J. et al. The influence of materials work function on the open circuit voltage of plastic solar cells. **Thin Solid Films**, v. 404, p. 368–372, 2002.

- 102 LANGE, I. et al. Correlation between the open circuit voltage and the energetics of organic bulk heterojunction solar cells. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, p. 3865, 2013.
- 103 SCHARBER, M. C. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells—towards 10% energy-conversion efficiency. **Advanced Materials**, v. 18, n. 6, p. 789–794, 2006.
- 104 BRABEC, C.J. et al. Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells. **Advanced Functional Materials**, n. 5, p. 374–380, 2001.
- 105 KUILA, B. K.; NANDI, A. K. Physical , mechanical , and conductivity properties of poly (3-hexylthiophene) - montmorillonite clay nanocomposites produced by the solvent casting method. **Macromolecules**, v. 37, n. 23, p. 8577–8584, 2004.
- 106 HOPKINSON, P. E. et al. A phase diagram of the P3HT:PCBM organic photovoltaic system: implications for device processing and performance. **Macromolecules**, v. 44, n. 8, p. 2908–2917, 2011.
- 107 MAUER, R.; KASTLER, M.; LAQUAI, F. The impact of polymer regioregularity on charge transport and efficiency of P3HT:PCBM photovoltaic devices. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 13, p. 2085–2092, 2010.
- 108 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.
- 109 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.
- 110 COEHOORN, R.; PASVEER, W.F.; BOBBERT, P. A.; MICHELS, M. A. J. Charge-carrier concentration dependence of the hopping mobility in organic materials with Gaussian disorder. **Physical Review B - condensed matter and materials physics**, v. 72, n. 15, p. 1–20, 2005.
- 111 BORSENBERGER, P.M.; PAUTMEIER, L.; RICHERT, R.; BÄSSLER, H. Hole transport in 1,1-bis(di-4-tolylaminophenyl)cyclohexane. **Journal of Chemical Physics**, v. 94, n. 12, p. 8276, 1991.
- 112 PASVEER, W. Unified description of charge-carrier mobilities in disordered semiconducting polymers. **Physical Review Letters**, v. 94, n. 20, p. 206601, 2005.
- 113 GRZEGORCZYK, W. J. et al. Temperature-independent charge carrier photogeneration in P3HT-PCBM blends with different morphology. **Journal of Physical Chemistry C**, n. 1, p. 5182–5186, 2010.
- 114 GIULIANINI, M.; WACLAWIK, E.R.; BELL, J.M.; MOTTA, N. Temperature and electric field dependent mobility in poly(3-hexylthiophene) diodes. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 1, p. 014512, 2010.

115 GUO, X. et al. Polymer solar cells with enhanced fill factors. **Nature Photonics**, v. 7, n. 10, p. 825–833, 2013.

116 LAQUAI, F.; WEGNER, G.; BÄSSLER, H. What determines the mobility of charge carriers in conjugated polymers?. **Philosophical transactions Series A: mathematical, physical, and engineering sciences**. v. 365, n. 1855, p. 1473–87, 2007.

117 LANGE, I. et al. Band bending in conjugated polymer layers. **Physical Review Letters**, v. 106, n. 21, p. 216402, 2011

118 SZE, S. M. **Physics of semiconductor devices**. Willey-Interscience, 1969.

119 OEHZELT, M.; KOCH, N.; HEIMEL, G. Organic semiconductor density of states controls the energy level alignment at electrode interfaces. **Nature Communications**, v. 5, p. 4174, 2014.

120 SCHNEIDER, M. et al. Band bending at the P3HT/ITO interface studied by photoelectron spectroscopy. **Organic Electronics**, v. 15, n. 7, p. 1552–1556, 2014.

121 TIEDJE, T.; ROSE, A. A physical interpretation of dispersive transport in disordered semiconductors. **Solid State Communications**, v. 37, p. 49-52, 1981.

122 SCHER, H.; MONTROLL, E. W. Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids. **Physical Review B**, v. 12, n. 6, p. 2455–2477, 1975.

123 KOKIL, A.; YANG, K.; KUMAR, J. Techniques for characterization of charge carrier mobility in organic semiconductors. **Journal of Polymer Science Part B: polymer physics**, v. 50, n. 15, p. 1130–1144, 2012.

124 YI, Y.; LYON, J.E.; BEERBOM, M.M.; SCHLAF, R. Characterization of indium tin oxide surfaces and interfaces using low intensity x-ray photoemission spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 9, p. 093719, 2006.

125 WEI, H.; SCUDIERO, L.; EILERS, H. Infrared and photoelectron spectroscopy study of vapor phase deposited poly (3-hexylthiophene). **Applied Surface Science**, v. 255, n. 20, p. 8593–8597, 2009.

126 SEKI, K.; TACHIYA, M. Electric field dependence of charge mobility in energetically disordered materials: polaron aspects. **Physical Review B**, v. 65, n. 1, p. 014305, 2001.

127 LEBEDEV, E. et al. Charge carrier mobility in poly(p-phenylenevinylene) studied by the time-of-flight technique. **Applied Physics Letters**, v. 71, n. 18, p. 2686, 1997.

128 RAUH, D.; WAGENPFAHL, A.; DEIBEL, C.; DYAKONOV, V. Relation of open circuit voltage to charge carrier density in organic bulk heterojunction solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 13, p. 133301, 2011.

129 OELERICH, J. O. et al. Energy position of the transport path in disordered organic semiconductors. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 26, n. 25, p. 255801, 2014.

- 130 NAYAK, P.K.; ROSENBERG, R.; BARNEA-NEHOSHTAN, L.; CAHEN, D. O₂ and organic semiconductors: electronic effects. **Organic Electronics**, v. 14, n. 3, p. 966–972, 2013.
- 131 ZHOU, Y. et al. Direct correlation between work function of indium-tin-oxide electrodes and solar cell performance influenced by ultraviolet irradiation and air exposure. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 34, p. 12014–21, 2012.
- 132 SEEMANN, A. et al. Reversible and irreversible degradation of organic solar cell performance by oxygen. **Solar Energy**, v. 85, n. 6, pp. 1238–1249, 2011.
- 133 GUERRERO, A. et al. Oxygen doping-induced photogeneration loss in P3HT:PCBM solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 100, p. 185–191, 2012.
- 134 KAWANO, K.; ADACHI, C. Evaluating carrier accumulation in degraded bulk heterojunction organic solar cells by a thermally stimulated current technique. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 24, p. 3934–3940, 2009.
- 135 TURAK, A. Interfacial degradation in organic optoelectronics. **RSC Advances**, v. 3, n. 18, p. 6188, 2013.
- 136 SCHAFFERHANS, J. et al. Oxygen doping of P3HT:PCBM blends: influence on trap states, charge carrier mobility and solar cell performance. **Organic Electronics**, v. 11, n.10, p. 1693–1700, 2010.
- 137 ABDON, M. S. A. et al. Interaction of Oxygen with Conjugated Polymers: charge transfer complex formation with Poly(3-alkylthiophenes). **Journal of the American Chemical Society**, v. 7863, n. 7, p. 4518–4524, 1997.
- 138 LLOYD, M.T. et al. Impact of contact evolution on the shelf life of organic solar cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 41, p. 7638, 2009.
- 139 NAYAK, P.K.; ROSENBERG, R.; BARNEA-NEHOSHTAN, L.; CAHEN, D. O₂ and organic semiconductors: electronic effects. **Organic Electronics**, v. 14, n. 3, p. 966–972, 2013.
- 140 KIM, J. B.; KIM, C. S.; KIM, Y. S.; LOO, Y. L. Oxidation of silver electrodes induces transition from conventional to inverted photovoltaic characteristics in polymer solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 18, pp. 93–96, 2009.
- 141 BARIK, U. K.; SRINIVASAN, S.; NAGENDRA, C. L.; SUBRAHMANYAM, A. Electrical and optical properties of reactive DC magnetron sputtered silver oxide thin films: Role of oxygen. **Thin Solid Films**, v. 429, n. 1–2, p. 129–134, 2003.

APÊNDICE A

ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al						
T (K)	delay (μ s)	V _{pp} (V)	ramp (V/s)	j(0)	Dj	Dj/j(0)
100	250	7	70000	0,0442	0,039	0,88235
120	250	5	50000	0,0316	0,0354	1,12025
140	250	3	30000	0,0192	0,0265	1,38021
160	250	3	30000	0,018	0,0274	1,52222
180	250	2	20000	0,0123	0,0188	1,52846
200	200	2	20000	0,0119	0,02	1,68067
220	150	1	10000	0,0063	0,0117	1,85714
240	150	1	10000	0,0069	0,0107	1,55072
260	100	1	10000	0,008	0,0114	1,425
280	80	1	10000	0,009	0,0114	1,26667
300	50	1	10000	0,0103	0,0142	1,37864
320	40	0,7	7000	0,0083	0,0109	1,31325
340	30	0,5	5000	0,006	0,0107	1,78333

ITO/P3HT:PCBM/Au						
T (K)	delay (μ s)	V _{pp} (V)	ramp (V/s)	j(0)	Dj	Dj/j(0)
100	250	4	40000	0,0287	0,0318	1,10801
120	250	3	30000	0,0163	0,0297	1,82209
140	250	2	20000	0,0188	0,0232	1,23404
160	250	2	20000	0,0213	0,0203	0,95305
180	250	2	20000	0,0173	0,0213	1,23121
200	250	2	20000	0,0167	0,0199	1,19162
220	120	1	10000	0,0111	0,0161	1,45045
240	100	1	10000	0,0115	0,0157	1,36522
260	70	1	10000	0,0138	0,0179	1,2971
280	50	1	10000	0,0146	0,0208	1,42466
300	40	1	10000	0,0161	0,0209	1,29814
320	40	1	10000	0,016	0,0142	0,8875
340	40	1	10000	0,0181	0,011	0,60773