

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Instituto de Física de São Carlos

DOUGLAS JOSÉ COUTINHO

**Estudo e caracterização de dispositivos
fotovoltaicos orgânicos (OPV) baseados em
heterojunção de volume**

São Carlos –SP

2011

DOUGLAS JOSÉ COUTINHO

**Estudo e caracterização de dispositivos
fotovoltaicos orgânicos (OPV) baseados em
heterojunção de volume**

Dissertação 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 Mestre 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 –SP

2011

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.

Estudo e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV) baseados em heterojunção de volume./ Douglas José Coutinho; orientador Roberto Mendonça Faria – versão corrigid.-- São Carlos, 2011.

101p.

Dissertação (Mestrado em Ciência - Área de concentração: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2011.

1. Dispositivos fotovoltaicos orgânicos. 2. Heterojunção de volume. 3. P3HT:PCBM. I. Faria, Roberto Mendonça, orient.
II. Título.

Dedico essa dissertação à minha esposa *Simone* e aos meus pais *Aparecido* e *Vera Lúcia* pelo apoio e incentivo durante a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

À Deus;

A minha esposa Simone e aos meus pais, Aparecido de Jesus Coutinho e Vera Lúcia Franzini Coutinho, por serem meus melhores amigos, e pela ajuda em todos os momentos;

Ao Prof. Roberto Mendonça Faria pela oportunidade me concedida, na qual serei eternamente grato;

Aos meus amigos Alexandre, Bruno, Washington, Rafael, Giovani, Marcos Felipe, Marcos Moura, Gregório, Tsutae, Jeison, Ângelo e Mike;

Aos funcionários do grupo Bertho, Níbio, Débora Balogh, Ademir, Simone e Rosângela;

Aos funcionários do IFSC;

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro (Processo nº: 136315/2009-7);

RESUMO

COUTINHO, D. J. **Estudo e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV) baseados em heterojunção de volume.** 2011. 101p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

Um dos grandes desafios do século XXI está na produção de energia limpa e renovável, já que a demanda mundial por energia continuará crescendo, assim como a necessidade de despoluir o planeta e de diminuir a emissão dos gases do efeito estufa. Nesse contexto, a conversão de energia solar em elétrica coloca-se como uma excelente alternativa, e com isso a dos dispositivos fotovoltaicos. A tecnologia fotovoltaica baseada no silício e em outros semicondutores orgânicos encontra-se em estágio relativamente avançado, porém o custo de produção e de manutenção a proíbe em uso de grande escala. Mais recentemente, iniciaram-se pesquisas com filmes de semicondutores orgânicos, e a rápida melhora na performance dessas células solares a coloca como promissora ao mercado fotovoltaico. Em nosso trabalho, realizamos estudos sobre a performance de dispositivos fotovoltaicos orgânicos baseados na estrutura de heterojunção, estudando a influência de vários parâmetros na performance dos dispositivos. Usamos como camada ativa para nossos dispositivos o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) regiorregular, que é um polímero condutor de *gap* eletrônico em torno de 1,8 eV misturado ao [6,6]-fenil-C₆₁-ácido butírico-metil ester (PCBM). Essa mistura é apropriada à dissociação dos éxcitons gerados nas cadeias poliméricas pelos fótons absorvidos porque, sendo o PCBM muito eletronegativo, ele captura o elétron do éxciton antes do processo natural de recombinação. Como esse fenômeno ocorre em todo o volume da camada ativa, o dispositivo leva o nome de heterojunção de volume. A estrutura básica que usamos foi de ITO/P3HT-PCBM/Al, isto é, o ITO como eletrodo transparente e bom injetor de buracos e o alumínio como eletrodo injetor de elétrons. Outros dispositivos foram feitos adicionando uma camada transportadora de buracos entre o ITO e o polímero ativo, o Poli(3,4-etileno dióxido-tiofeno):poliestireno-sulfonado (PEDOT:PSS) e/ou cálcio (Ca) entre a camada de alumínio e o polímero. Verificamos que a performance do dispositivo fotovoltaico é bastante alterada quando mediante o contato utilizado, a espessura da camada ativa e a temperatura em que o tratamento térmico é realizado. Investigou-se também, os

mecanismos de injeção, transporte e geração de portadores sob variação de temperatura, no intervalo de 90 à 330K. Foi mostrado que, mediante a variação da temperatura, a corrente de curto circuito (J_{sc}), é governada principalmente pela mobilidade dos portadores. A eficiência dos dispositivos desenvolvidos neste trabalho é comparável aos principais valores obtidos na atualidade. Para obtenção destes resultados, foi necessária intensa pesquisa em processamento, principalmente mantendo todas as etapas de fabricação em atmosfera controlada.

Palavras chave: Dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Heterojunção de volume. P3HT:PCBM.

ABSTRACT

COUTINHO, D. J. **Study and characterization of organic photovoltaic devices (OPV) based on bulk heterojunction.** 2011. 101p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

One big challenge of the humanity along the 21st Century is to produce energy based on clean and renewable sources. The energy consumption certainly will increase, as well as the necessity in decreasing the emission of greenhouse gases. In this context, solar energy becomes an important alternative for the production of electric energy, in particular, that of photovoltaic devices. Photovoltaics made of silicon and of other inorganic semiconductors are already available, but due to the high cost is not an alternative to produce energy in a large scale. More recently, the organic photovoltaics, due to their quick progress, have becoming as promising technology for the solar energy market. In this work, we studied bulk heterojunction organic photovoltaics, varying several parameters and its influence on the device performance. We used regio-regular poli(3-hexylthiophene) (P3HT), that has an electronic gap close to 1.8 eV, mixed with [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM). PCBM acts in order to dissociate the photogenerated exciton because, being highly electronegative, it captures the electron form the exciton before the recombination process. We used as basic structure the ITO/P3HT-PCBM/Al. ITO as transparent electrode and injector of holes, and aluminum as the electrons injector electrode. In other devices we added a thin layer of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS), as hole transport layer and/or calcium (Ca) between the Al and the polymer. We verify that the device performance changes considerably with the insertion of such layers, and with the thickness of the active layer and the annealing treatment. We also investigated phenomena related to injection, generation and transport of charge carriers, in the 90-330 K temperature range. We showed that the temperature is the main factor that governs the short-circuit current (J_{SC}). It is important to remark that our devices exhibited similar efficiency compared to that of the literature.

Keywords: Organic photovoltaic devices. Bulk heterojunction. P3HT:PCBM.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Irradiância solar global. O Brasil possui uma das maiores irradiâncias em grande parte do território nacional (1). 22
- Figura 2 - Principais avanços na eficiência das células solares no período de quase quarenta anos e os seus respectivos grupos onde os resultados foram obtidos (7). 23
- Figura 3 - Estrutura de alguns polímeros conjugados. 28
- Figura 4 - Ligações sigma e pi do benzeno. 29
- Figura 5 - Esquema de energia e as excitações elementares de um semiconductor. 30
- Figura 6 - (a) Esquema ilustrativo da transferência de um elétron do P3HT para o PCBM. (b) Diagrama de bandas para uma transferência eletrônica fotoinduzida entre um polímero semiconductor e um fullereno. 32
- Figura 7 - Princípio de operação dos dispositivos fotovoltaicos. 1^o Passagem da luz pelo ITO (contato transparente), 2^o absorção do fóton na camada ativa, 3^o formação e dissociação dos éxcitons, 4^o coleta das cargas pelos contatos gerando uma corrente. ITO: óxido de estanho dopado com índio. 34
- Figura 8 - Níveis de Energia e absorção da luz. O fóton incidente com energia maior que E_g excita um elétron do HOMO para o LUMO levando a ocupação de um elétron no LUMO e um buraco no HOMO, que forma o éxciton, em seguida, o éxciton se dissocia e as cargas são coletadas em seus respectivos contatos. Φ : função trabalho, χ : afinidade eletrônica, IP: potencial de ionização e E_g : gap óptico. 36
- Figura 9 - Estrutura MIM de um dispositivo fotovoltaico sob polarizações diversas. 37

Figura 10 - Curvas I-V de um dispositivo fotovoltaico no escuro e iluminado. I_s : corrente de saturação, V_{OC} : potencial de circuito aberto, I_{SC} : corrente de curto-circuito e I_{ph} : fotocorrente.....	37
Figura 11 - Diagrama de energia de um dispositivo baseado na heterojunção tipo bicamada contendo os processos de geração, dissociação na interface e transporte até os respectivos contatos.....	38
Figura 12 - (a) Esquema de um dispositivo do tipo BHJ e geração/separação de portadores ocorrendo em diferentes moléculas; (b) Diagrama de energia..	40
Figura 13 - Circuito equivalente de um dispositivo fotovoltaico ideal (a) e real (b) com resistências em série e paralela. R_L : resistência conhecida para o cálculo de V; $I'=-I$: corrente total.....	41
Figura 14 - Curva I-V característica de um dispositivo fotovoltaico e alguns parâmetros importantes necessários para a caracterização do mesmo.....	42
Figura 15 - Curva I-V destacando geometricamente o significado da $P_{máx}$, P_{exp} e FF.....	43
Figura 16 - Diagrama dos níveis energéticos dos materiais utilizados neste trabalho.	46
Figura 17 - Etapas da decapagem do ITO.	47
Figura 18 - (a-d) Arquitetura dos dispositivos fabricados para análise da influência dos contatos na performance dos dispositivos.	49
Figura 19 - (a) Diferentes condição para caracterização de células solares. (b) Curva de Irradiância padrão (AM 1.5) e o calculado em nosso laboratório para a caracterização dos dispositivos.	52
Figura 20 - Montagem experimental para calibragem e medida de Irradiância.....	53
Figura 21 - (a) Esquema da rampa de tensão aplicada na amostra; t_D é o tempo de retardo entre o pulso e o início da primeira rampa de tensão; B é o offset (potencial DC aplicado); A é a razão V_{pp} (potencial de pico a pico) pelo intervalo de tempo da rampa. (b) Montagem experimental da técnica.....	55

Figura 22 - Curvas J-V dos dispositivos contendo diferentes contatos. Cada curva é representada pela média entre quatro medidas.....	58
Figura 23 - Parâmetros da caracterização do dispositivo com diferentes contatos.....	59
Figura 24 - Resistências calculadas em diferentes regiões da curva J-V dos dispositivos.....	60
Figura 25 - Medida de impedância calculada para os dispositivos com diferentes contatos. O Bias foi mantido em 0.5V por ser o valor mais próximo do V_{OC} dos dispositivos.....	61
Figura 26 - Curva J-V (iluminado e no escuro) dos dispositivos com diferentes contatos.....	63
Figura 27 - Curvas J-V medidas para os dispositivos com diferentes espessuras de camada ativa. Cada curva é representada pela média entre quatro medidas.	64
Figura 28 - Parâmetros calculados em função da espessura da camada ativa.....	65
Figura 29 - (a) Resistências em série e paralela calculada para os dispositivos com diferentes espessuras; (b) ilustração da origem das correntes parasíticas..	66
Figura 30 - IPCE calculado para os dispositivos com diferentes espessuras.....	67
Figura 31 - Imagens (AFM) da superfície dos filmes com diferentes espessuras.	69
Figura 32 - Cálculo de fótons absorvidos em função da espessura da camada ativa e da camada de PEDOT:PSS para o dispositivo contendo ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al (38)	70
Figura 33 - Curvas J-V medidas para os dispositivos tratados termicamente em diferentes temperaturas. Cada curva é representada pela média entre quatro medidas.....	71
Figura 34 - Parâmetros calculados em função da temperatura em que o tratamento térmico foi realizado.	72
Figura 35 - Resistências em série e paralela calculada para os dispositivos tratados termicamente com diferentes temperaturas.	73

Figura 36 - Espectro de absorção do filme de P3HT:PCBM, tratado termicamente em diferentes temperaturas.....	74
Figura 37 - IPCE calculado para os dispositivos tratados termicamente com diferentes temperaturas.....	75
Figura 38 - Imagens (AFM) da superfície dos filmes tratados com diferentes temperaturas.....	76
Figura 39 - (a) medida J-V calculada no escuro em diferentes temperaturas; (b) resistências calculadas em $V=-2$ e $2V$	80
Figura 40 - J-V em escala log-log medidos no escuro em modo (a) reverso e (b) direto.	81
Figura 41 - Curvas J-V sob iluminação ($100\text{mW}/\text{cm}^2$) medidas em função da temperatura.	82
Figura 42 - Parâmetros calculados em função da temperatura.....	83
Figura 43 - Medidas de corrente de extração (foto-CELIV) realizadas sob iluminação (parte superior) e no escuro (inferior). Cada curva é representada pela média de 500 medidas.	85
Figura 44 - Densidades de carga calculada a partir da área abaixo da curva de corrente de extração em função do tempo.....	87
Figura 45 - Medida de J_{SC} realizadas durante aproximadamente 12 horas, os dispositivos possuem uma razoável estabilidade/tempo de vida.	88
Figura 46 - Medida de mobilidade em função da temperatura.....	89
Figura 47 - Medidas de J-V em diferentes temperaturas, iluminado (linhas azuis) e no escuro (linhas verdes).....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características extraídas das imagens de AFM dos filmes com diferentes espessuras.....	69
Tabela 2 - Características extraídas das imagens de AFM dos filmes tratados termicamente com diferentes temperaturas.....	77
Tabela 3 - Espessura das camadas dos dispositivos.....	79

SUMÁRIO

1	Introdução.....	21
2	Objetivos.....	25
3	Polímeros conjugados.....	27
3.1	Estrutura de bandas.....	28
3.2	Sólitons, polarons e éxciton: As excitações elementares de polímeros condutores.....	30
3.3	Transferência eletrônica fotoinduzida.....	31
4	Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos.....	33
4.1	Breve Histórico.....	33
4.2	Princípio de funcionamento.....	34
4.3	Dispositivo de monocamada.....	35
4.4	Dispositivo de heterojunção - tipo bicamada.....	38
4.5	Dispositivo de heterojunção de volume (BHJ).....	39
4.6	Circuito equivalente.....	40
4.6.1	Dispositivo fotovoltaico ideal.....	40
4.6.2	Dispositivo fotovoltaico real.....	41
4.7	Parâmetros de caracterização.....	42
5	Procedimentos experimentais.....	45
5.1	Materiais.....	45
5.2	Decapagem do ITO e limpeza dos substratos.....	46
5.3	Preparação e deposição dos filmes.....	48
5.4	Confecção dos dispositivos utilizados neste trabalho.....	49
5.4.1	Variação dos contatos injetores de elétrons/buracos.....	49
5.4.2	Espessura da camada ativa.....	49
5.4.3	Tratamento térmico dos dispositivos.....	50
5.4.4	Injeção, transporte e geração de portadores.....	50
5.5	Caracterização do filme.....	51
5.5.1	Medida de absorção.....	51
5.5.2	Morfologia e espessura.....	51
5.6	Irradiância da lâmpada de Xenônio utilizada na caracterização dos dispositivos.....	51
5.7	Caracterização óptica e elétrica dos dispositivos.....	53

5.7.1	Medida de corrente por Tensão (J-V).....	53
5.7.2	IPCE	54
5.7.3	Foto-CELIV	54
5.7.4	Impedanciometria.....	55
6	Estudo dos dispositivos fabricados.....	57
6.1	Variação dos contatos injetores de elétrons/buracos	57
6.1.1	Resistências dos dispositivos.....	59
6.1.2	Fator de preenchimento (Fill Factor - FF).....	62
6.1.3	Corrente de curto-circuito (J_{sc}).....	62
6.1.4	Potencial de circuito aberto (V_{oc}).....	63
6.2	Espessura da camada ativa	64
6.2.1	Potencial de circuito aberto (V_{oc}).....	65
6.2.2	Fator de preenchimento (Fill Factor - FF).....	66
6.2.3	Corrente de curto-circuito (J_{sc}).....	67
6.3	Tratamento térmico dos dispositivos.....	71
6.3.1	Potencial de circuito aberto (V_{oc}).....	72
6.3.2	Fator de preenchimento (Fill Factor - FF).....	73
6.3.3	Corrente de curto-circuito (J_{sc}).....	74
7	Injeção, transporte e geração de portadores.....	79
7.1	Estudo de J-V no escuro para diferentes temperaturas	79
7.2	Estudo de J-V sob iluminação para diferentes temperaturas.....	82
7.2.1	Região em torno de $V=0V$ (condição de curto-circuito).....	83
7.2.2	Medida de mobilidade e cálculo da densidade de carga	84
7.2.3	$V<0V$, ou seja, potencial reverso.....	90
7.2.4	$V>0V$, ou seja, potencial direto.....	91
8	Conclusão	93
	REFERÊNCIAS.....	95

1 Introdução

O crescente aumento no consumo energético mundial, propiciado em grande escala pelo avanço na economia de países emergentes como China, Índia e o Brasil, tem feito da capacidade de produção energética de um país um importante aspecto na avaliação do seu poder econômico. Existe uma preocupação mundial não apenas pelo fato de uma possível falta de energia, mas também para a forma como a energia é gerada. Desastres recentes em usinas nucleares (Fukushima/Japão – em março de 2011) reforçam ainda mais a preocupação com o futuro energético mundial. Ao que tudo indica o incentivo pela busca de novas formas de energia, entre elas a chamada “energia limpa”, ou seja, aquela que é de origem renovável e ecologicamente correta desempenhará um papel muito importante no quesito geração de energia. Pensar que uma eventual crise pareça estar longe de ocorrer é um engano, pois no Brasil e em outros países, por exemplo, há alguns anos tem sido adotado o chamado “horário de verão” para prevenir eventuais cortes na distribuição de energia para a população, dada a insuficiência de energia disponível neste período. É sabido que as principais fontes de energia mundial, tais como petróleo, carvão mineral, gás natural, entre outras, são energias não-renováveis, ou seja, durarão apenas por mais algumas décadas, sem falar nos impactos ambientais causados, tais como: efeito estufa (queima de carvão, petróleo e seus derivados), mudanças no modo de vida das populações, fauna, flora, etc.

Nesse sentido, uma importante fonte renovável de energia é a energia solar. Além de ser uma fonte renovável e limpa, a energia solar pode, por exemplo, ser instalada com facilidade em comunidades indígenas ou ribeirinhas remotas, dispensando o inviável custo de transmissão de energia por cabos. Em países como Alemanha e Estados Unidos, painéis solares também são acoplados à rede convencional possibilitando que a energia excedente seja estornada à rede, reduzindo o custo pago.

A Figura 1 mostra o mapa da Irradiância solar global. Como podemos observar no Brasil a irradiação solar está bem acima da média dos países desenvolvidos, os quais, em sua maioria têm programa de energia fotovoltaica.

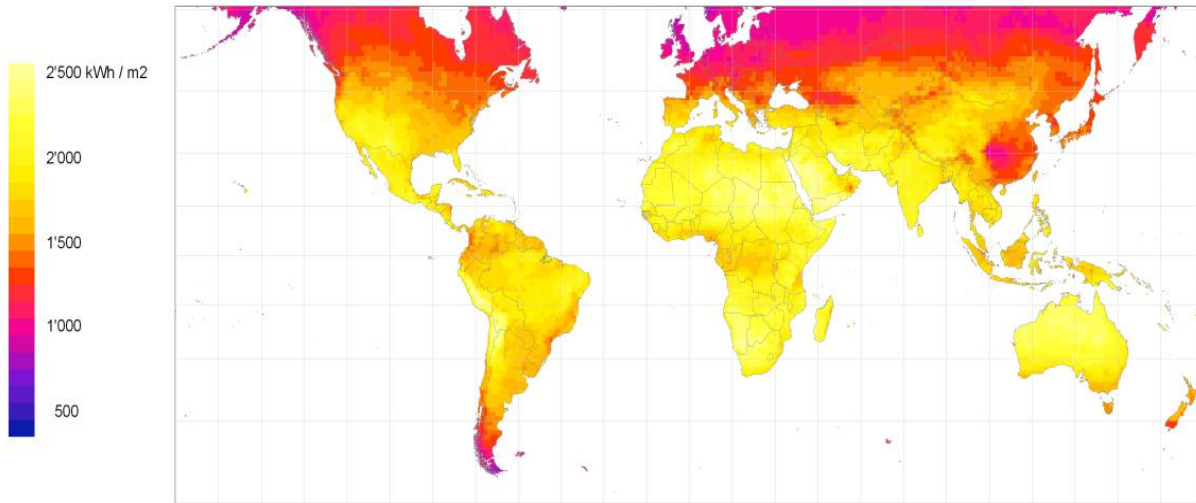


Figura 1 - Irradiância solar global. O Brasil possui uma das maiores irradiâncias em grande parte do território nacional (1).

Segundo o Atlas de energia elétrica do Brasil (2) a energia fotovoltaica é a energia renovável que mais cresce no mundo, ganhando de outras fontes como: biodiesel, eólica, geotérmica, hidrelétricas, biomassa, etc. Pensando nisso, o governo brasileiro, juntamente com o ministério de minas e energia criou no ano de 2007 o PNE 2030 (Plano Nacional de Energia 2030) e colocou como um dos objetivos o incentivo a produção de energia fotovoltaica no país.

Um dos fatores que impossibilita um maior aumento da produção de energia fotovoltaica no mundo é o elevado custo quando comparado as outras fontes de energia. Ainda assim, países como Alemanha, Japão, Canadá, Estados Unidos e Espanha possui parte de sua energia gerada através da energia fotovoltaica. Percebendo o potencial dessa fonte, tais países continuam investindo e construindo grandes usinas solares, as maiores usinas produzem atualmente uma média de 20 a 80 MW de potência sendo que a maioria delas foi construída nos últimos quatro anos (3).

Nos últimos anos tem-se observado um progresso muito grande no desenvolvimento de novos dispositivos fotovoltaicos, sobretudo em novas arquiteturas, para os dispositivos, e na descoberta de novos materiais, possibilitando assim um aumento de eficiência e uma gradativa redução no custo de produção. Dentre os dispositivos mais promissores para o futuro, destacam-se os dispositivos fotovoltaicos

orgânicos (OPV) (4). Tais dispositivos possuem inúmeras vantagens com relação aos tradicionais onde o silício e outros compostos inorgânicos são usados como camada ativa. Podemos citar algumas dessas vantagens como: fácil fabricação, flexibilidade, possibilidade de fabricação em filmes finos e custo bastante reduzido (5-6). Porém estes dispositivos ainda possuem algumas desvantagens com relação aos inorgânicos, principalmente por possuírem baixa eficiência comparada aos de Silício.

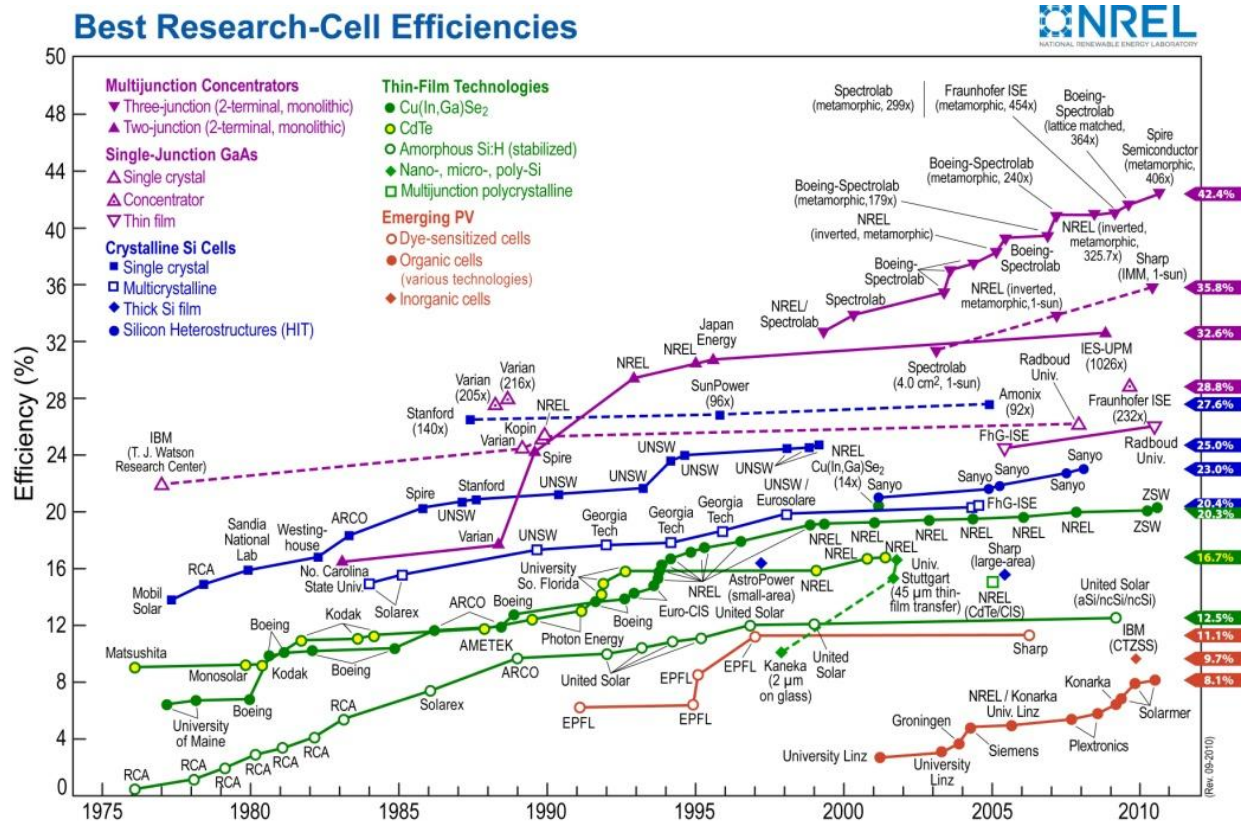


Figura 2 - Principais avanços na eficiência das células solares no período de quase quarenta anos e os seus respectivos grupos onde os resultados foram obtidos (7).

A Figura 2 mostra a evolução da eficiência de todas as tecnologias hoje disponíveis em células fotovoltaicas desde meados dos anos 1970 quando se iniciou o investimento nesta tecnologia. Podemos perceber o surgimento das células solares orgânicas como promissora fonte de energia fotovoltaica em 2001 na Universidade de Linz/Áustria. A eficiência das OPVs vem aumentando gradativamente nos últimos anos. Desde 2009 a empresa Konarka vem produzindo células solares orgânicas flexíveis em escala industrial (8). Esta é uma evidência de que as OPVs deixaram de ser uma promessa para ser um potencial na geração efetiva de energia limpa e renovável.

2 Objetivos

Com base nas informações anteriores, podemos perceber a necessidade de pesquisas de alto nível na área de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos. Recentemente o Grupo de Polímeros Bernhard Gross no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo tem como área de pesquisa as OPVs. Este grupo faz parte de uma rede ainda maior de pesquisa a nível nacional, o INEO – Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica.

Foi colocado como objetivo deste trabalho a construção de OPVs com eficiência comparável às encontradas na literatura. Para isso, foi necessário criar uma estrutura para a produção de tais dispositivos bem como a padronização na caracterização dos mesmos. Para que o objetivo principal pudesse ser alcançado, inúmeros desafios como escolha dos materiais, condições ideais para a produção e caracterização dos dispositivos, intensa pesquisa sobre os parâmetros envolvidos na performance entre outros foram enfrentados durante este trabalho. O trabalho não se limita, entretanto, somente à fabricação das células, mas pretende realizar uma análise detalhada das propriedades elétricas das células produzidas, variando-se parâmetros de fabricação e estudando a evolução das grandezas físicas com esses parâmetros. Com isso, o interesse é também entender os mecanismos relacionados ao funcionamento dos dispositivos. Ou seja, conhecimento dos conceitos físicos envolvidos tais como os processos de absorção da luz, geração, dissociação, transporte e coleção de cargas, entre outros são fundamentais para a busca da melhora na eficiência dos dispositivos.

3 Polímeros conjugados

Certamente dispositivos fotovoltaicos orgânicos terão grande importância no cenário energético mundial nos próximos anos. Porém, atualmente a ciência procura solucionar muitos problemas pelo fato de não conhecer muito bem a natureza dos materiais orgânicos, principalmente as suas propriedades óticas e condutoras. Neste capítulo veremos alguns conceitos importantes necessários para o entendimento das OPVs.

Neste trabalho, utilizou-se como camada ativa, ou seja, a responsável pela absorção da luz e posterior geração das cargas, um Polímero Conjugado. Por definição, Polímeros são macromoléculas de alta massa molar formadas por repetições de unidades estruturais menores (as unidades monoméricas). Daí o nome Polímero, que significa várias repetições das unidades monoméricas. As aplicações de materiais poliméricos no cotidiano são enormes devido ao fato de apresentar inúmeras propriedades físicas adequadas: elétricas, mecânicas, ópticas, condutoras, térmicas e etc.

A definição mais simples de Polímero Conjugado é aquela cuja cadeia principal apresenta uma alternância de ligações simples e duplas entre os átomos de carbono. A alternância de ligações simples e dupla entre os átomos de Carbono em uma cadeia muito grande faz com que os materiais por elas constituídos apresentem característica eletro/ópticas bastante interessantes para aplicação em eletrônica em geral. A descoberta da condução em Polímeros conjugados ocorreu em 1976 por Shirakawa e colaboradores (9) que por um processo de dopagem, o *poliacetileno* teve sua condutividade aumentada de $10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ para $10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. A Figura 3 ilustra alguns exemplos de polímeros conjugados.

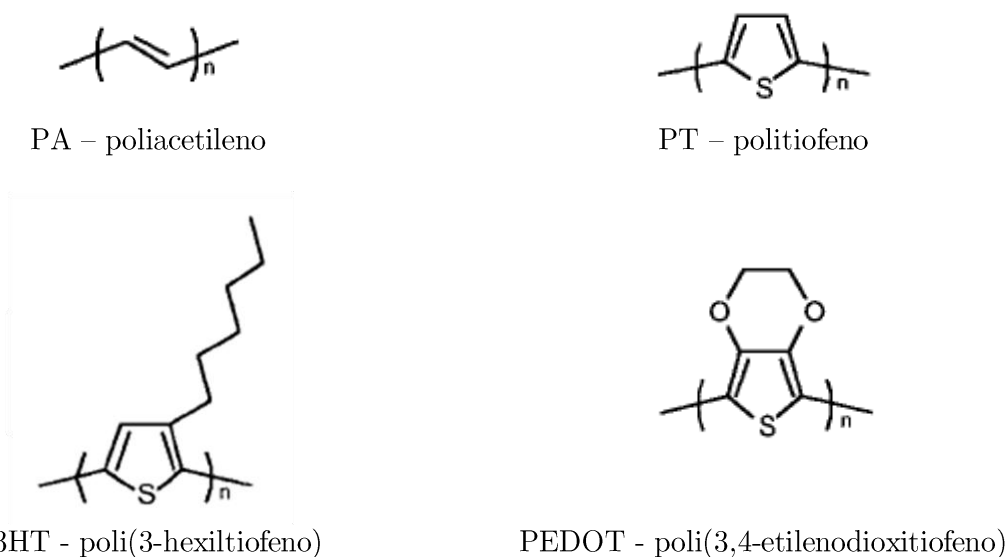


Figura 3 - Estrutura de alguns polímeros conjugados.

3.1 Estrutura de bandas

O estado fundamental eletrônico do carbono é $1s^2 2s^2 2p^2$. Os orbitais de valência se hibridizam podendo levar a três diferentes estados de hibridização: sp^3 , sp^2 ou sp . A hibridização sp^3 é aquela em que todos os elétrons de valência participam de ligações covalentes simples. Nesta configuração o átomo de carbono possui quatro átomos vizinhos e as ligações são denominadas como “ligações σ ”. Em polímeros conjugados, a configuração de menor energia é aquela na qual os átomos de carbono possuem três orbitais híbridos sp^2 (três elétrons em ligações σ) e um orbital remanescente p_z perpendicular ao plano que contém os três orbitais sp^2 . A sobreposição entre dois orbitais p_z adjacentes leva a uma “ligação π ”. Esta ligação é mais fraca que a ligação σ . A Figura 4(a) e (b) ilustram as ligações σ entre os átomos de carbono e as ligações π deslocalizadas para uma molécula de Benzeno. Neste caso da ligação π os orbitais eletrônicos não estão confinados ao espaço entre os dois átomos adjacentes como na ligação σ e sim sobre três ou mais átomos como mostra a Figura 4(c) e (d).

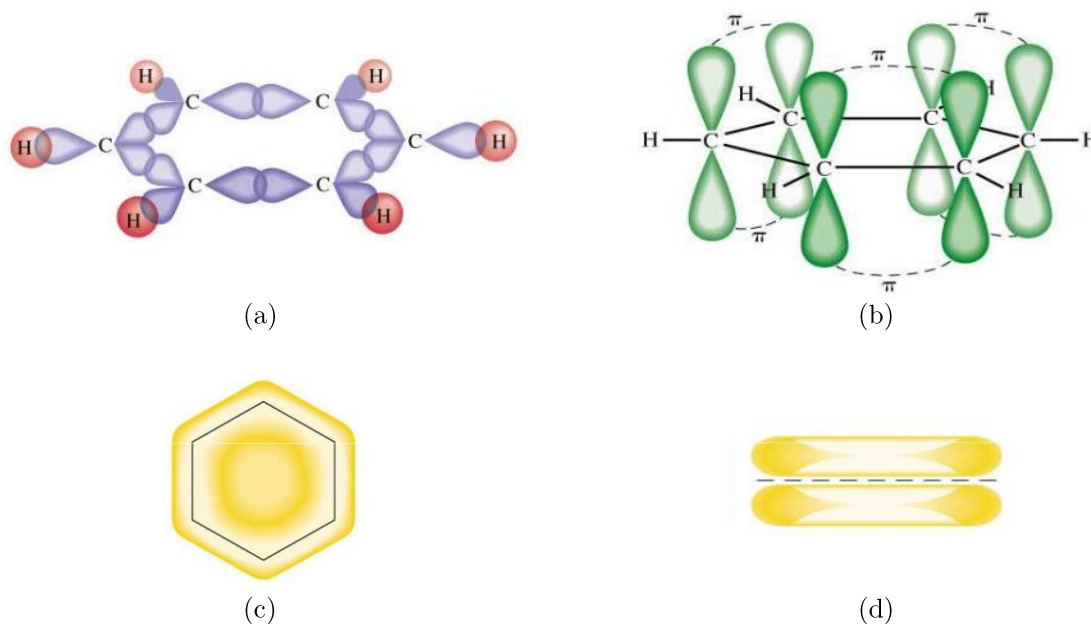


Figura 4 - Ligações sigma e pi do benzeno.

Com as superposições dos orbitais atômicos ocorre a formação dos orbitais π (ligantes) e π^* (anti-ligantes). Em uma cadeia polimérica infinita, a existência de diversos orbitais π leva a uma total deslocalização dos elétrons na cadeia. Desta maneira, os níveis de energia irão aparecer em uma distribuição quase contínua de estados e o resultado da interação entre o sistema π produz um diagrama contínuo de bandas. As interações entre orbitais π ligantes (ocupados) equivalem à banda de valência e as interações entre orbitais π^* anti-ligantes (desocupados) equivalem à banda de condução, análogo ao que ocorre em semicondutores inorgânicos (10). A diferença entre o HOMO e o LUMO fornece a energia de banda proibida do material (E_g). Em semicondutores sólidos, a energia de banda proibida é definida como a diferença de energia entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução. Na maioria dos polímeros conjugados esta diferença é em torno de 1,5 e 3,5 eV (maior do que a excitação térmica $k_B T$, a qual é em torno de 25 meV à temperatura ambiente) e desta forma, estes polímeros são frequentemente chamados de semicondutores orgânicos (11).

Uma propriedade essencial decorrente da conjugação é que os chamados elétrons π são muito mais móveis do que os elétrons σ , os elétrons π podem saltar de

sítio para sítio entre os átomos de carbono com uma baixa barreira de energia potencial comparado com o potencial de ionização.

3.2 Sólitons, polarons e éxciton: As excitações elementares de polímeros condutores

Os Polímeros conjugados podem modificar sua forma geométrica quando distorcidos de seu estado fundamental. O estado fundamental pode ser alterado por um defeito estrutural, injeção ou remoção de cargas, foto ou termo-excitação, entre outras. Uma consequência imediata é que os níveis HOMO e LUMO podem ser ligeiramente alterados devido a tais excitações, e há a criação de níveis localizados no intervalo energético entre o HOMO e o LUMO (*gap* proibido). A Figura 5 ilustra o esquema de energia e as excitações elementares de um semicondutor.

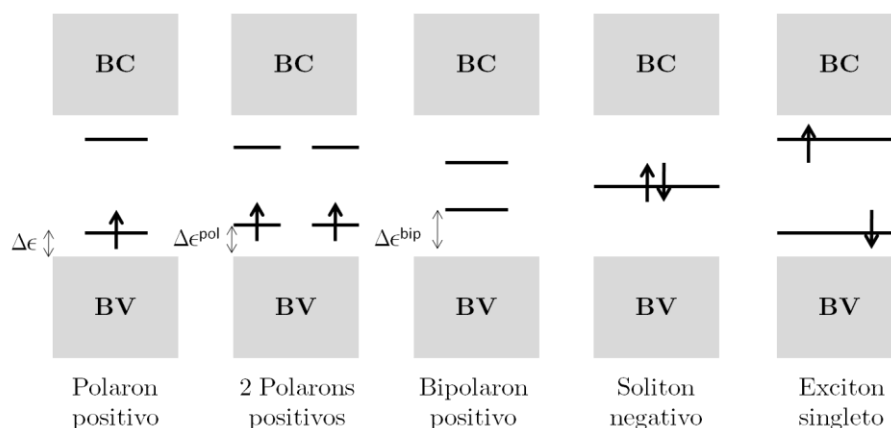


Figura 5 - Esquema de energia e as excitações elementares de um semicondutor.

Em um polímero, a retirada de um elétron resulta na criação de um buraco (ausência de elétron) na banda de valência. Em uma cadeia polimérica orgânica, pode ser energeticamente favorável que a carga criada esteja localizada criando uma distorção local da rede. Este processo gera uma presença de estados localizados no *gap* devido um deslocamento energético $\Delta\epsilon$ dos níveis HOMO e LUMO. Um radical iônico de spin 1/2 acompanhado de uma distorção da rede e presença de estados localizados no *gap* é chamado de estado polarônico, Figura 5. A capacidade de deformação local da rede por uma carga é resultante do acoplamento elétron-fônon.

Quando um segundo elétron é removido da cadeia polimérica, ele pode gerar um segundo polaron ou um bipolaron. Um bipolaron é definido como um par de carga associado com uma forte distorção local da rede. A formação de um bipolaron implica que a energia ganha pela interação com a rede é maior que a repulsão eletrostática entre as duas cargas confinadas. A excitação sem a deformação da rede ou mudança nos níveis HOMO/LUMO é chamada de sólitons. Os sólitons são como ondas que podem se propagar sem qualquer deformação ou dissipação (12), Figura 5. Dois polarons de sinais opostos podem formar uma única espécie neutra, chamada éxciton. As cargas constituintes do éxciton mantêm-se ligadas por interações Coulombianas e podem situar-se em um mesmo segmento conjugado ou em segmentos distintos. Os éxcitons podem ser singletos, quando os spins das cargas constituintes encontram-se emparelhados, ou tripletos, quando os spins encontram-se desemparelhados, Figura 5 (13).

3.3 Transferência eletrônica fotoinduzida

Grandes avanços ocorreram por meio da descoberta da transferência eletrônica fotoinduzida em polímeros (Morita *et al.*, 1992; Sariciftci *et al.*, 1992). Tal fenômeno tem contribuído para um significativo aumento na eficiência de OPVs pois a dissociação do par elétron-buraco ocorre com uma eficiência muito grande (próxima de 100%) e em escala de tempo femtossegundos após a excitação entre uma molécula de característica doadora e outra receptora de elétrons. A Figura 6 ilustra o processo de transferência de carga fotoinduzida.

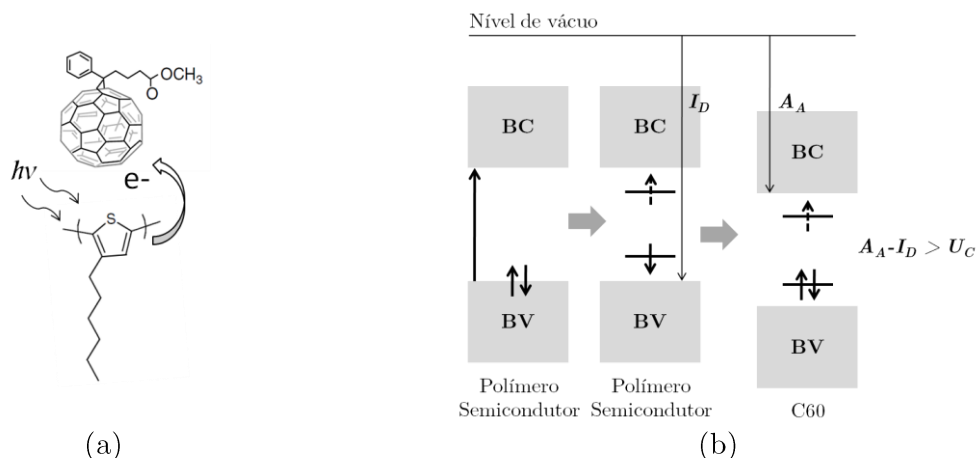


Figura 6 - (a) Esquema ilustrativo da transferência de um elétron do P3HT para o PCBM. (b) Diagrama de bandas para uma transferência eletrônica fotoinduzida entre um polímero semicondutor e um fullereno.

Após a geração do éxciton, é necessário que ele chegue à interface doadora/aceitadora para que o mesmo possa ser dissociado em cargas livres. Geralmente em polímeros semicondutores a distância que o éxciton se difunde é da ordem de 10nm, logo é necessário que a mistura entre o doador/aceitador seja adequada para evitar processos de recombinação. Uma condição para que a dissociação ocorra é que ao chegar próximo da interface, a diferença entre a afinidade eletrônica do aceitador e o potencial de ionização do doador seja maior que a energia de ligação do éxciton (da ordem de 0.1-0.2 eV em semicondutores orgânicos) (5,9).

4 Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

Neste capítulo serão apresentados alguns conceitos importantes dos dispositivos fotovoltaicos, desde dados históricos, passando pelo princípio de funcionamento até os parâmetros envolvidos em sua caracterização.

4.1 Breve Histórico

O efeito fotovoltaico foi observado pela primeira vez por Edmond Becquerel no ano de 1839 (14), Becquerel descobriu que quando placas de platina eram cobertas com brometo de prata ou cloreto de prata e mergulhadas num eletrólito, produziam uma fotocorrente quando expostas à luz. Mais tarde, em 1877, dois inventores norte-americanos, W.G. Adams e R. E. Day utilizaram as propriedades fotocondutoras do selênio para desenvolver o primeiro dispositivo sólido de produção de eletricidade por exposição à luz. Em 1953, Calvin Fuller, um químico dos Bell Laboratories (Bell Labs), em Murray Hill, New Jersey, nos Estados Unidos da América dopou uma barra de silício com gálio e outra barra com lítio, criando dois condutores com dopagens do tipo p e n respectivamente, quando Calvin uniu as duas barras verificou que surgira uma corrente quando o dispositivo era iluminado, a eficiência obtida era de 4%, cerca de quatro vezes maior que a maior encontrada até o momento (15). A partir deste momento os dispositivos baseados em silício cristalino e amorfo se tornaram responsáveis pela maioria dos dispositivos comerciais encontrados.

Paralelamente ao avanço dos dispositivos fotovoltaicos inorgânicos, surgiu outra categoria, os chamados dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Em 1906, Pochettino foi o primeiro a observar o efeito de fotocondução em um composto orgânico (Antraceno). No ano de 1993, Sariciftci (16) construiu o primeiro dispositivo fotovoltaico orgânico baseado em uma heterojunção envolvendo dois polímeros: MEH-PPV e C_{60} . No ano seguinte, G. Yu e A.J. Heeger (17) desenvolveram um dispositivo baseado em uma heterojunção de volume, que consiste em uma mistura envolvendo

os dois materiais. Os materiais orgânicos para aplicação em dispositivo em geral possuem algumas vantagens peculiares que os tornam altamente atrativos para a aplicação industrial e tecnológica. Tais materiais podem ser processados facilmente, depositados de diferentes modos como spin coating, doctor blading, casting, evaporação térmica, entre outros. A quantidade de material utilizado também é relativamente pequena pois os filmes possuem espessuras da ordem de 100nm. As propriedades elétricas, ópticas, solubilidade e propriedades estruturais também podem ser otimizadas de acordo com o interesse. Estes materiais também podem contar com uma vasta estrutura química (polímeros, oligômeros, dendrímeros, corantes, pigmentos, cristal líquido, etc.) e funcionalidades que os favorecem e os colocam como materiais competitivos na fabricação de dispositivos.

4.2 Princípio de funcionamento

O objetivo dos dispositivos fotovoltaicos é converter luz solar em energia elétrica. A Figura 7 ilustra a estrutura mais básica de um tipo dos dispositivos construídos neste trabalho.

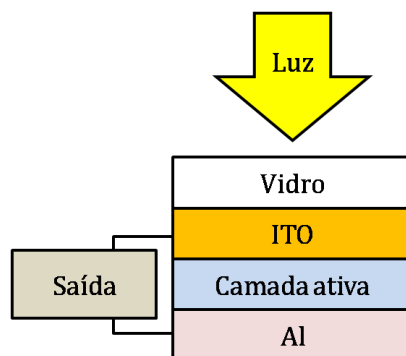


Figura 7 - Princípio de operação dos dispositivos fotovoltaicos. 1^o Passagem da luz pelo ITO (contato transparente), 2^o absorção do fóton na camada ativa, 3^o formação e dissociação dos éxcitons, 4^o coleta das cargas pelos contatos gerando uma corrente. ITO: óxido de estanho dopado com índio.

O efeito fotovoltaico se inicia pela absorção de um fóton que gera uma quase-partícula chamada de éxciton, ou seja, quando a luz é absorvida, um elétron é promovido do HOMO para o LUMO, com esta promoção cria-se uma vacância no HOMO, esta vacância é mais conhecida como “buraco” e este par ligado de elétron-

buraco (18) é chamado de éxciton. O éxciton pode difundir-se através do material (cerca de 10nm para polímeros conjugados) possibilitando fenômenos de recombinação ou dissociação. Em dispositivos fotovoltaicos, o efeito de recombinação é extremamente prejudicial para o funcionamento do dispositivo. Por esse motivo, a área de contato entre doador/aceitador deve ser grande. A dissociação dos éxcitons, gerando elétrons e buracos “livres”, ocorre devido à presença de campos elétricos internos na camada ativa do dispositivo e pelo contato entre moléculas de diferentes potenciais de ionização e afinidades eletrônicas.

Os dispositivos heterojunção podem ser do tipo bicamada, onde além dos eletrodos (anodo e cátodo) há a camada do polímero ativo e uma camada de material muito eletronegativo. Nessa estrutura, os éxcitons fotogerados na camada polimérica, que se difundem até às proximidades da interface dessas camadas, dissocia-se devido à transferência do elétron à camada eletronegativa. A eficiência dessa estrutura é certamente limitada pela área de contato relativamente pequena entre as camadas doadora e aceitadora. Existem também outros tipos de dispositivos, os baseados no conceito de “*bulk heterojunction* (BHJ)” ou combinação entre mono/bicamada e BHJ. Nestes dispositivos a dissociação ocorre no contato entre as duas moléculas aceitadoras e doadoras de elétrons, mais detalhes dos dispositivos baseados no conceito de heterojunção, seja do tipo bicamada ou BHJ, serão dados nas próximas sessões.

4.3 Dispositivo de monocamada

Os dispositivos baseado em uma monocamada, é composto por um polímero semicondutor em contato com dois contatos metálicos (Figura 8). A diferença de função trabalho dos contatos proporciona um campo elétrico interno, este campo age na dissociação do éxciton e no transporte de cargas. Essa diferença de função trabalho entre os contatos também é a razão pela qual o fluxo eletrônico é mais favorável em um sentido do que no outro, gerando o fenômeno de retificação nos dispositivos fotovoltaicos (14). A Figura 8 ilustra o mecanismo de fotogeração, de dissociação e de

colecção numa estrutura eletrônica de um dispositivo fotovoltaico do tipo monocamada.

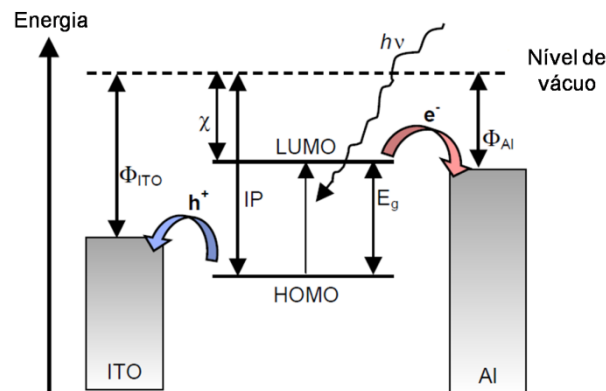


Figura 8 - Níveis de Energia e absorção da luz. O fóton incidente com energia maior que E_g excita um elétron do HOMO para o LUMO levando a ocupação de um elétron no LUMO e um buraco no HOMO, que forma o éxciton, em seguida, o éxciton se dissocia e as cargas são coletadas em seus respectivos contatos. Φ : função trabalho, χ : afinidade eletrônica, IP: potencial de ionização e E_g : gap óptico.

A estrutura de bandas nos permite entender melhor o fenômeno de retificação de um dispositivo do tipo monocamada sob a influência de um campo externo aplicado. Na Figura 9 os metais estão representados pelos seus níveis de Fermi e o semiconductor pelas bandas de valência e condução. Na Figura 9(a), não existe potencial externo aplicado. Devido à diferença de função trabalho dos contatos, o equilíbrio é estabelecido seguindo o nivelamento dos níveis de Fermi. Para que o equilíbrio ocorra, elétrons difundem-se do Al para o ITO gerando um potencial interno e conseqüentemente uma deformação nas bandas do semiconductor. Nesta condição não existe nenhuma corrente efetiva ao menos que o dispositivo seja iluminado, gerando uma corrente chamada de corrente de curto-circuito. Na Figura 9(b) temos a condição de potencial reverso. Nesta condição a barreira energética que o elétron tem que atravessar é relativamente alta, diminuindo a probabilidade de que haja corrente elétrica. Sob essas condições a corrente observada é muito pequena. Porém, portadores fotogerados sofrem influência de um alto campo sendo assim coletados pelos seus respectivos contatos. Sob condição de banda plana, Figura 9(c), o potencial externo aplicado é exatamente igual ao potencial interno gerado pela diferença de funções trabalho dos contatos. Como não existe campo interno, a corrente nesta condição é nula. Para o caso em que o dispositivo é polarizado

diretamente, Figura 9(d), os contatos podem injetar portadores facilmente no semicondutor e assim uma corrente pode fluir no circuito (19).

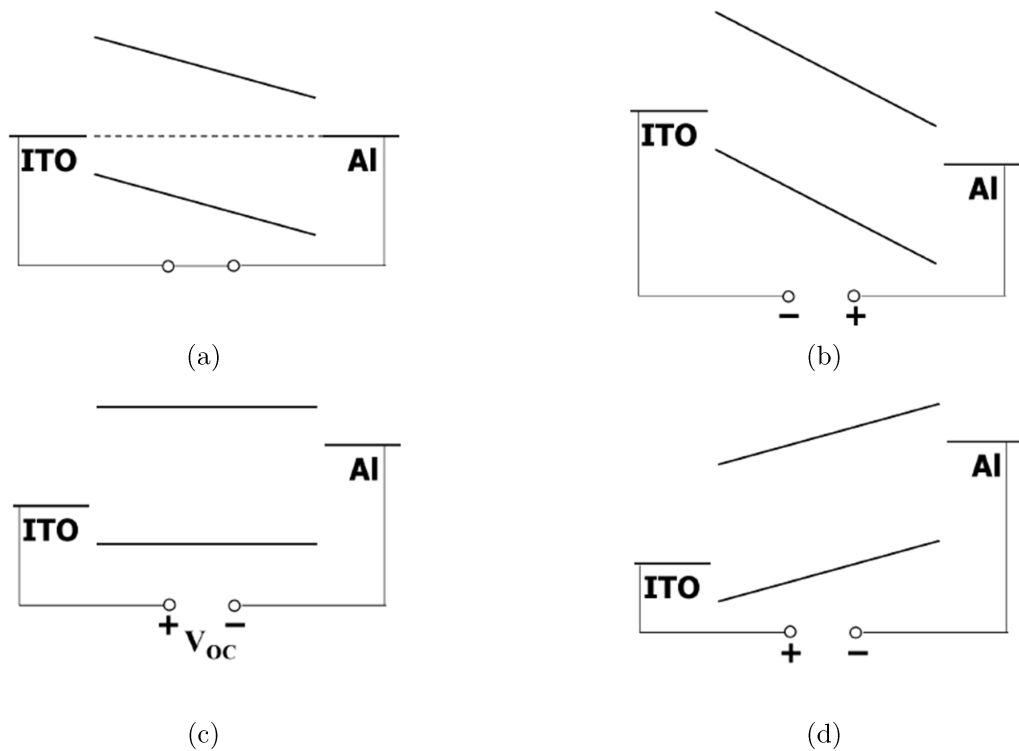


Figura 9 - Estrutura MIM de um dispositivo fotovoltaico sob polarizações diversas.

A Figura 10 mostra o comportamento retificador de um dispositivo fotovoltaico no escuro e iluminado.

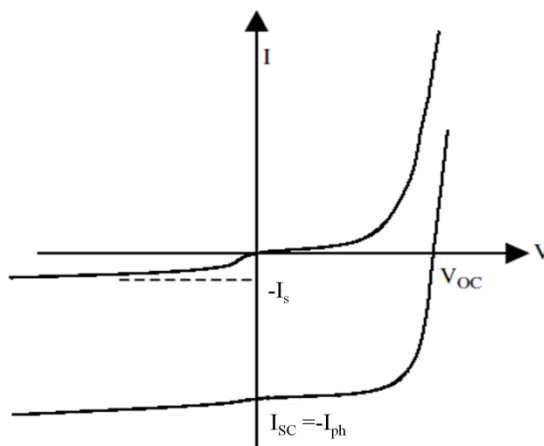


Figura 10 - Curvas I-V de um dispositivo fotovoltaico no escuro e iluminado. I_s : corrente de saturação, V_{oc} : potencial de circuito aberto, I_{sc} : corrente de curto-circuito e I_{ph} : fotocorrente.

4.4 Dispositivo de heterojunção - tipo bicamada

Como vimos na seção 4.1, o conceito de heterojunção em dispositivos fotovoltaicos orgânicos foi utilizado pela primeira vez por Sariciftci (16). Os resultados mostraram uma grande melhora na dissociação de cargas quando uma segunda camada de C_{60} era adicionada como segunda camada, sendo a primeira camada feita de MEH-PPV. Este aumento se deve ao fato do C_{60} ter uma alta afinidade eletrônica e uma razoável condutividade eletrônica ($10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Basicamente a idéia de um dispositivo do tipo bicamada é utilizar materiais com diferentes afinidades eletrônicas e potenciais de ionização. Isto favorece muito a dissociação dos éxcitons pois o elétron será aceito pelo material com maior afinidade eletrônica e o buraco pelo material de menor potencial de ionização. A Figura 11 ilustra os processos envolvidos em um dispositivo do tipo bicamada.

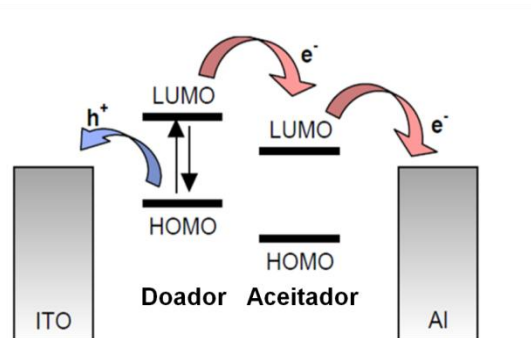


Figura 11 - Diagrama de energia de um dispositivo baseado na heterojunção tipo bicamada contendo os processos de geração, dissociação na interface e transporte até os respectivos contatos.

Analogamente aos dispositivos de monocamada, têm-se inicialmente a formação do éxciton pela absorção de fótons. Também, após a formação do éxciton pode haver a recombinação ou dissociação do mesmo. É importante ressaltar que o fenômeno de recombinação em dispositivos bicamada é muito menor se comparado aos dispositivos de monocamada. Embora exista um alto campo na interface entre os materiais “doadores” e “aceitadores” de elétrons, em dispositivos deste tipo a dissociação ocorre principalmente devido à diferença de potencial de ionização e afinidade eletrônica (19).

Pode-se notar na Figura 11, que existe um sentido mais favorável para a injeção de elétrons/buracos. Quando a injeção de elétrons ocorre pelo ITO existe uma alta barreira energética a ser vencida pelos elétrons até chegar ao outro contato, o análogo ocorre para a injeção de buracos. Porém a corrente é facilitada quando a injeção de elétrons ocorre pelo Al. Portanto, em dispositivos do tipo bicamada também temos o fenômeno de retificação como ilustrado na Figura 10.

A análise para os diagramas de bandas sobre a influência de campos externos (Figura 9) é semelhante para os dispositivos do tipo monocamada.

4.5 Dispositivo de heterojunção de volume (BHJ)

Como vimos anteriormente, a dissociação dos éxcitons em dispositivos contendo dois materiais com característica aceitador/doador de elétrons ocorrem principalmente na interface entre os mesmos. Sabe-se que o alcance médio do éxciton em polímeros conjugados é da ordem de dezenas de nanômetros (14), para uma boa absorção a camada ativa deve possuir uma espessura da ordem de 100 à 300nm. Logo, grande parte dos éxcitons gerados não consegue atingir a interface para que sejam dissociados. Este problema pode ser resolvido fazendo uma blenda dos materiais doadores e aceptadores, formando a BHJ. Pelo fato das moléculas estarem misturadas a área de contato é maximizada e a dissociação ocorre no contato entre os materiais (Figura 12).

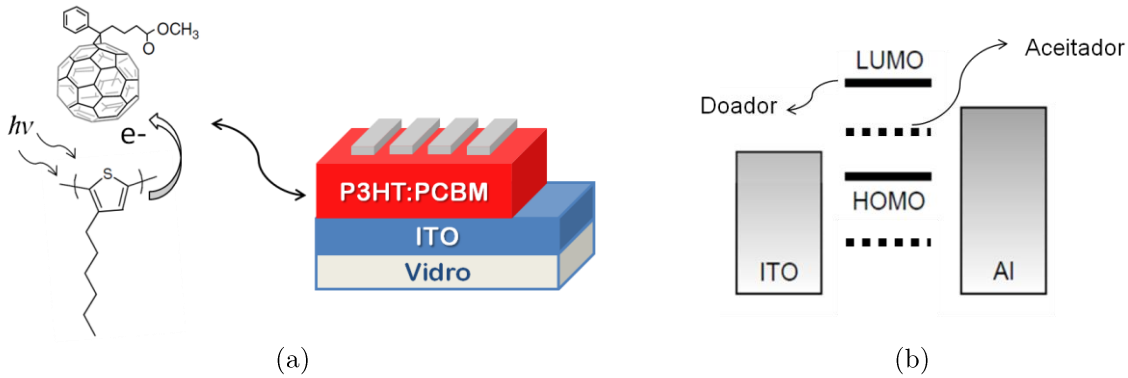


Figura 12 - (a) Esquema de um dispositivo do tipo BHJ e geração/separação de portadores ocorrendo em diferentes moléculas; (b) Diagrama de energia.

Atualmente, grande parte dos dispositivos é baseada na BHJ. Graças a esse tipo de arquitetura e desenvolvimento de novos materiais a eficiência de dispositivos fotovoltaicos orgânicos tem alcançado valores próximos a 8 % (Figura 2).

4.6 Circuito equivalente

Para o melhor entendimento da curva de corrente versus tensão, é comumente utilizado modelos de circuito equivalente. Como veremos mais adiante, o modelo de circuito equivalente pode ajudar muito na compreensão e interpretação dos dados experimentais.

4.6.1 Dispositivo fotovoltaico ideal

Em um dispositivo fotovoltaico ideal, do ponto de vista de transporte, nenhum fator de perda devido resistência poderia ocorrer. Portanto, a corrente total (Eq.1) é dada pela corrente de diodo menos a corrente fotogerada. Onde, e é a carga do elétron, V o potencial aplicado, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura.

$$I = I_S \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] - I_{ph} \quad (1)$$

O sinal de menos na fotocorrente vem do fato de que ela é oposta a corrente dos portadores injetados pelos contatos. A Figura 13(a) ilustra o circuito equivalente de um dispositivo fotovoltaico ideal.

4.6.2 Dispositivo fotovoltaico real

Na realidade, não existe um dispositivo ideal. No caso de transporte em dispositivos fotovoltaicos, os portadores encontram dificuldades para se moverem de um ponto a outro. Basicamente, damos o nome a essas dificuldades de resistências. Em um dispositivo real, temos que considerar duas resistências: uma em série e outra em paralelo ao circuito equivalente como mostra a Figura 13(b).

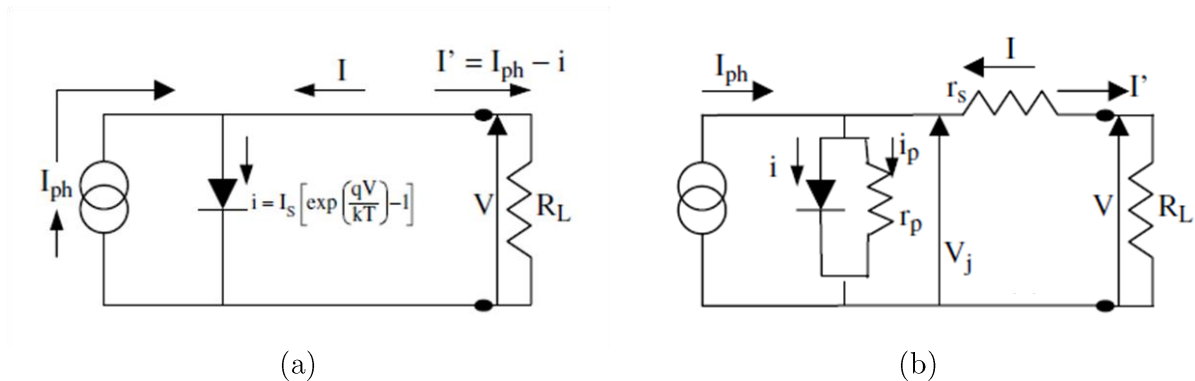


Figura 13 - Circuito equivalente de um dispositivo fotovoltaico ideal (a) e real (b) com resistências em série e paralela. R_L : resistência conhecida para o cálculo de V ; $I' = -I$: corrente total.

A resistência em série é a soma das resistências dos contatos e dos materiais (camadas do dispositivo). Se chamarmos de V_j a voltagem da junção, a voltagem V total terá uma queda de potencial igual a $r_s \cdot I'$. Intuitivamente, sem iluminação e $V < 0$, nenhuma corrente deveria existir. Na realidade isso não ocorre e é observado uma pequena corrente chamada de corrente de fuga. Portanto, em um dispositivo real devemos incluir uma resistência em paralelo. Geralmente essa resistência é muito maior do que a resistência em série. Se fizermos $r_p \rightarrow \infty$, a corrente que passa pelo resistor r_p é nula e recuperamos o caso de um dispositivo ideal. Considerando o circuito real, a Eq. 1 fica da seguinte forma:

$$I' = I_{ph} - i - i_p = I_{ph} - I_S \left[\text{Exp} \left(\frac{eV_j}{k_B T} \right) - 1 \right] - \frac{V_j}{r_p} \quad (2)$$

Reescrevendo $V_j = V + r_s I'$, temos:

$$I' = I_{ph} - I_S \left[\text{Exp} \left(\frac{eV + e r_s I'}{k_B T} \right) - 1 \right] - \frac{V + r_s I'}{r_p} \quad (3)$$

A Figura 14 mostra o comportamento da curva I-V de um dispositivo ideal e real. É importante ressaltar que as resistências em série e em paralelo podem ser calculadas utilizando a curva I-V. As resistências são dadas pelo inverso da inclinação da reta nos pontos I_{SC} e V_{OC} como ilustra a Figura 14 (5).

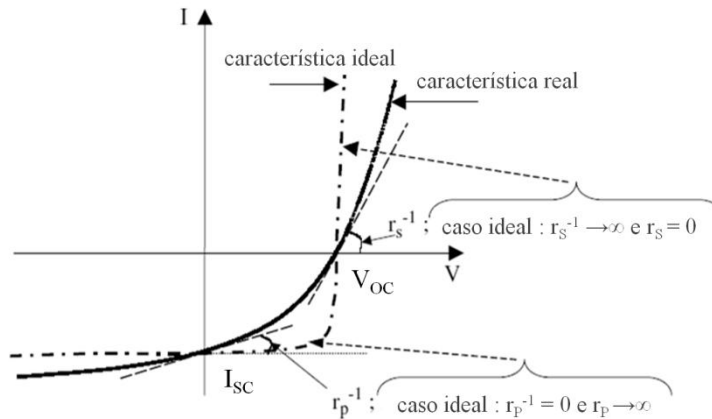


Figura 14 - Curva I-V característica de um dispositivo fotovoltaico e alguns parâmetros importantes necessários para a caracterização do mesmo.

4.7 Parâmetros de caracterização

A caracterização opto-eletrônica dos dispositivos fotovoltaicos é realizada através de medidas de fotocorrente. Esta caracterização nos permite obter parâmetros como I_{SC} , V_{OC} , potência do dispositivo, FF (fator de preenchimento), IPCE (*Incident Photon Conversion Efficiency*) e eficiência. A obtenção desses parâmetros é de extrema importância para o estudo, qualificação e comparação dos dispositivos fotovoltaicos fabricados.

A potência experimental do dispositivo pode ser medida calculando o produto $I_{SC} \cdot V_{OC}$. O FF é a razão entre a potência máxima e a potência experimental, Eq. 4.

$$FF = \frac{I_{m\acute{a}x} V_{m\acute{a}x}}{I_{SC} V_{OC}} \quad (4)$$

A potência máxima é aquela onde o produto $I \cdot V$ atinge seu maior valor. Graficamente, o FF é a razão entre as áreas do retângulo de lados I_m e V_m e o retângulo de lados I_{SC} e V_{OC} , como mostra a Figura 15.

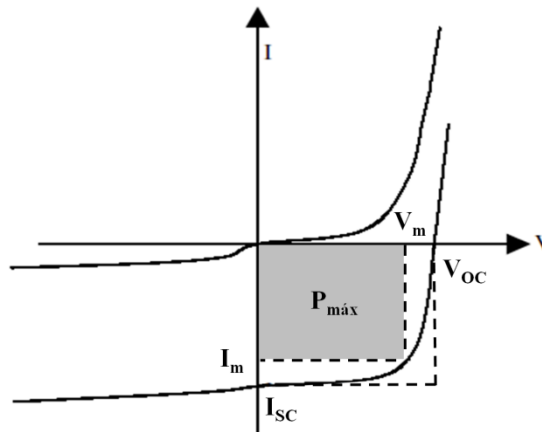


Figura 15 - Curva I-V destacando geometricamente o significado da $P_{m\acute{a}x}$, P_{exp} e FF.

O IPCE (Eq. 5) é a medida espectral da eficiência de conversão do dispositivo. Ou seja, o número de cargas fotogeradas pelo número de fótons incidentes. Com ela podemos analisar em que região do espectro o dispositivo é mais eficiente ou se a eficiência está de acordo com a absorção da camada ativa ou não.

$$IPCE = \frac{hc/e \cdot J_{SC}}{\lambda \cdot I_0(\lambda)} \quad (5)$$

Na Eq. 5 h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, e é a carga elementar do elétron, $I_0(\lambda)$ a irradiância espectral e λ o comprimento de onda incidente.

A eficiência (η) é definida pela razão da potência de saída pela incidente, Eq.6.

$$\eta = \frac{P_{saída}}{P_{incidente}} = \frac{FF \cdot J_{SC} \cdot V_{OC}}{I_0} \quad (6)$$

5 Procedimentos experimentais

5.1 Materiais

Neste trabalho utilizamos como camada ativa/doador um polímero semicondutor comercial (Rieke Metals[®]) chamado rr-P3HT (poli(3-hexiltiofeno) regiorregular). Este polímero foi escolhido por ter um espectro de absorção coincidente com a região visível, gerar uma grande quantidade de éxcitons que por sua vez podem ser facilmente dissociados com a presença de moléculas com alta afinidade eletrônica, formar bons filmes, mobilidade de buracos alta (10^{-5} – 10^{-1} $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) (20) comparada com outros semicondutores orgânicos, possuir >95% de regiorregularidade e ser mais estável a degradação à luz e oxigênio com relação a outros polímeros semicondutores (e.g. MEH-PPV, Polifurano, Polipirrol). A massa molar do P3HT varia de 15.000 à 45.000 g/mol.

Como aceitador de elétrons foi utilizado o [6,6]-fenil- C_{60} -ácido butírico-metil ester (PCBM) (Sigma-Aldrich[®]). Este material é um derivado do C_{60} , bastante utilizado em células fotovoltaicas de bicamadas, porém o PCBM é mais solúvel em solventes orgânicos (e.g. clorofórmio, clorobenzeno, tolueno) que o C_{60} , possibilitando que possa ser feita uma mistura com outros polímeros semicondutores formando uma blenda entre os dois materiais. Uma consequência imediata da mistura entre o PCBM e o P3HT é que a área de contato entre os dois materiais é muito maior do que apenas uma interface plana utilizada nos dispositivos do tipo bicamada. A massa molar do PCBM é de 910.8 g/mol.

As placas de vidro/ITO foram adquiridas da Delta Technologies[®]. A espessura da camada de ITO é de ~100nm, rugosidade média de 4nm e resistência de 8-12 ohms. O ITO é o contato transparente mais utilizado em dispositivos eletrônicos orgânicos, principalmente em OLED e OPV. Primeiramente por ser um óxido condutor transparente, possibilita que a luz gerada pelas camadas internas de um OLED seja emitida sem perda de intensidade e, de modo inverso, permite que a luz

incidente alcance a camada ativa das OPVs gerando os éxcitons necessários à posterior corrente/tensão elétrica.

A blenda contendo o Poli(3,4-etileno dióxido-tiofeno):poliestireno-sulfonado (PEDOT:PSS) foi utilizada como camada injetora/coletora de buracos. A solução de PEDOT:PSS foi adquirida da Baytron[®], com condutividade de $1-10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, com o intuito de melhorar o contato ITO/polímero. A Figura 16 ilustra o diagrama dos níveis energéticos dos materiais utilizados na fabricação dos dispositivos.

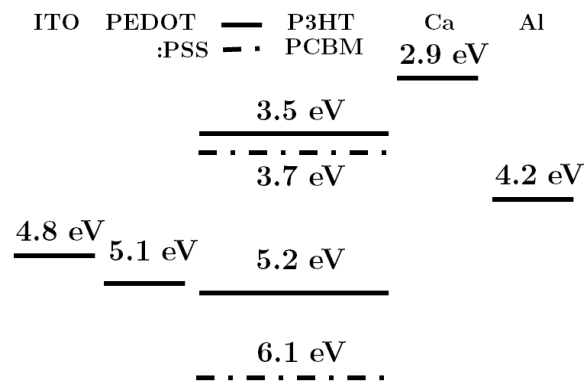


Figura 16 - Diagrama dos níveis energéticos dos materiais utilizados neste trabalho.

5.2 Decapagem do ITO e limpeza dos substratos

Para evitar problemas com curto-circuito na medida é importante que uma pequena porção da superfície do ITO seja removida. Outra necessidade é a delimitação de uma área efetiva do dispositivo para facilitar a comparação entre os dispositivos. A área ativa dos dispositivos fabricados foi de 10mm^2 . O processo de remoção parcial do ITO é chamado de decapagem. Inicialmente, foi feita a proteção da área ativa com uma fita adesiva. Em seguida, uma solução aquosa de zinco foi preparada e aplicada na região do ITO a ser removida. Após a secagem da solução, imergiu-se o substrato em uma solução de um molar (1M) de ácido clorídrico (HCl) para realizar a reação de corrosão do ITO. Os processos acima estão detalhadamente esquematizados na Figura 17.

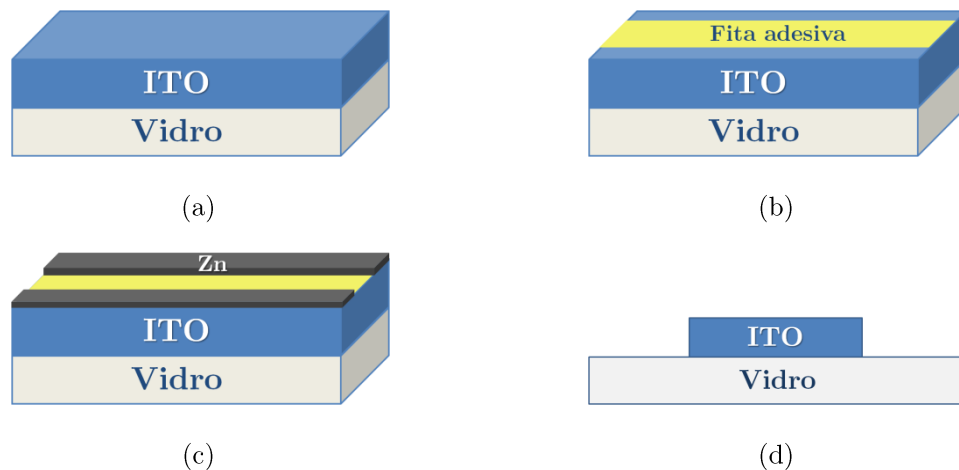


Figura 17 - Etapas da decapagem do ITO.

Após o processo de decapagem, prosseguiu-se com a limpeza dos substratos. A limpeza dos substratos é muito importante para se obter um dispositivo de boa qualidade. Impurezas como: resíduos de origem orgânica e/ou inorgânica podem gerar defeitos durante a formação dos filmes podendo mudar as propriedades físico-químicas do polímero em seu contato (21). Assim sendo, os substratos foram limpos mantendo-os em diferentes soluções sob agitação ultra-sônica durante quinze minutos. As soluções utilizadas foram: detergente (Extran), acetona e álcool isopropílico. Entre as trocas de soluções as amostras foram enxaguadas com água de Milli-Q. Após a limpeza, os substratos foram secos com fluxo de nitrogênio comprimido (N_2). Para finalizar, as amostras foram expostas a luz UV (ultravioleta) em atmosfera ambiente durante quinze minutos. Este processo é conhecido como tratamento UV-Ozônio. A finalidade é melhorar a molhabilidade do PEDOT:PSS no ITO, resultado em uma melhor uniformidade do filme de PEDOT:PSS. Embora existam vários processos de limpeza e tratamento do ITO na literatura (22), foi realizada apenas a limpeza do substrato, procurando não alterar nenhuma das propriedades do mesmo como: resistência, função trabalho, entre outras.

5.3 Preparação e deposição dos filmes

O primeiro filme a ser formado é o de PEDOT:PSS. A deposição do PEDOT:PSS foi feita pela técnica de spin coating a partir de uma solução aquosa com concentração de 1%. Esta técnica consiste primeiramente na fixação do substrato em uma plataforma giratória. Em seguida, o substrato é coberto com a solução desejada e o conjunto posto para girar com frequência e duração controlada. A frequência e o tempo de deposição foram os mesmos para todos dispositivos fabricados, a frequência foi de 3000rpm e o tempo de 1 minuto, resultando em filmes com espessura de 30nm. Após a deposição do PEDOT:PSS, as amostras foram transferidas para uma glovebox da Inertec[®] cuja função é manter uma atmosfera de nitrogênio (N₂) controlada e livre de oxigênio e água. Para total remoção de água do filme de PEDOT:PSS, as amostras foram aquecidas à 120°C por quinze minutos.

O segundo filme a ser feito é o da camada ativa. A solução utilizada para deposição da camada ativa é composta por um mistura de P3HT e PCBM na proporção de 1:1 em massa, utilizando diclorobenzeno como solvente. A concentração foi de 30mg/mL. Após a preparação da solução, as mesmas foram agitadas em um agitador magnético à temperatura de 60°C durante 24 horas para garantir a completa solubilização dos materiais. Finalmente, a deposição da camada ativa foi feita por spin coating. A formação dos contatos metálicos foi realizada pelo método de evaporação térmica em uma câmara a vácuo. A câmara por sua vez, fica localizada dentro de uma glovebox da Braum[®], permitindo que os dispositivos não entrem em contato com a atmosfera ambiente. A espessura da camada, a taxa de evaporação e a pressão interna podem ser controladas convenientemente.

5.4 Confeção dos dispositivos utilizados neste trabalho

5.4.1 Variação dos contatos injetores de elétrons/buracos

Inicialmente o ITO foi decapado e limpo conforme a seção 5.2. A formação do filme de PEDOT:PSS, para os dispositivos que contém esta camada, foi feita de acordo com a seção 5.3. A deposição da camada ativa foi feita conforme a seção 5.3, a frequência de rotação do spinner foi de 1000rpm durante 3 minutos, resultando em filmes com espessura de 250 ± 10 nm. Após a secagem dos filmes, todas as amostras foram tratadas termicamente a 100°C durante 10 minutos. E, por fim, foi feita a metalização do Al(90nm) ou Ca(20nm)/Al(90nm) com taxa de $1\text{-}3 \text{ \AA}/\text{s}$. A Figura 18 (a-d) ilustra a arquitetura dos dispositivos fabricados com diferentes contatos.

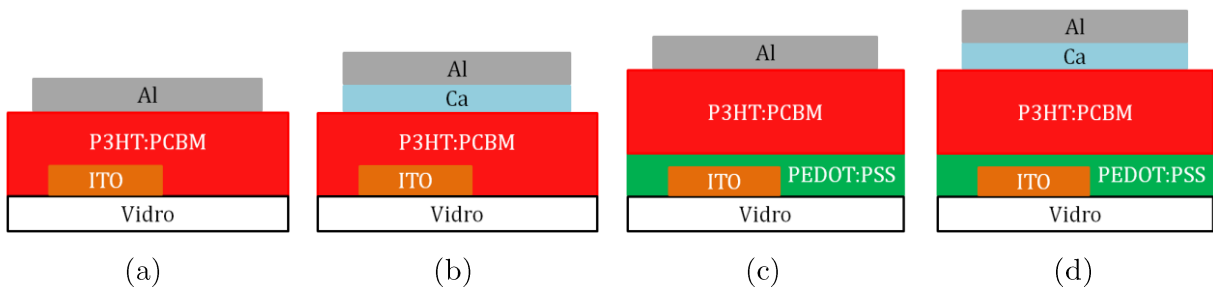


Figura 18 - (a-d) Arquitetura dos dispositivos fabricados para análise da influência dos contatos na performance dos dispositivos.

5.4.2 Espessura da camada ativa

A decapagem e limpeza do ITO e a deposição do PEDOT:PSS foi feita de acordo com as seções 5.2 e 5.3. A solução e a deposição da camada ativa foi feita conforme a seção 5.3. A frequência de rotação do spinner foi variada, obtendo no final, em filmes de 200 a 390nm de espessura. Após a secagem dos filmes foi evaporado Ca (20nm) e Al (80nm) como camada injetora/coletora de elétrons. A arquitetura do dispositivo é semelhante a Figura 18(d).

5.4.3 Tratamento térmico dos dispositivos

A decapagem e limpeza do ITO e a deposição do PEDOT:PSS foi feita de acordo com as seções 5.2 e 5.3. A solução e a deposição da camada ativa foi feita conforme a seção 5.3. A frequência de rotação do spinner foi de 500rpm durante 3 minutos. Após a deposição, foi realizado tratamento térmico com diferentes temperaturas. O tempo de aquecimento em cada amostra foi de 15 minutos, utilizando uma placa aquecedora dentro da glovebox. Durante o aquecimento todas as amostras foram mantidas cobertas por uma placa de petri para manter uma atmosfera saturada de solvente. Após o tratamento, foi feita a metalização do Ca(30nm)/Al(90nm) de todos os dispositivos simultaneamente. A arquitetura do dispositivo é semelhante a Figura 18(d).

5.4.4 Injeção, transporte e geração de portadores

A decapagem e limpeza do ITO, a deposição do PEDOT:PSS e a preparação/deposição da camada ativa, foi semelhante à seção 5.4.3. Após a deposição da camada ativa, a amostra foi aquecida a 140°C durante 15 minutos. Em seguida foi feita a metalização de Ca(20nm)/Al(60nm). Os mesmos dispositivos fabricados nesta seção foram utilizados para medida de foto-CELIV. A arquitetura do dispositivo é semelhante a Figura 18(d).

5.5 Caracterização do filme

5.5.1 Medida de absorção

Os espectros de absorção foram medidos utilizando um espectrofotômetro UV-Vis da marca Hitachi, modelo U-2900, os espectros dos filmes serão mostrados na seção 6.3.3.

5.5.2 Morfologia e espessura

As imagens de AFM (Microscopia de Força Atômica) foram realizadas em um microscópio de força atômica - Nanoscope III, da Digital Instruments[®], utilizando o modo tapping. Todas as medidas foram realizadas pelo Dr. Marcelo Assumpção. As medidas de espessura foram realizadas utilizando um perfilômetro da Veeco[®], modelo Dektak II.

5.6 Irradiância da lâmpada de Xenônio utilizada na caracterização dos dispositivos

A medida de irradiância total e espectral é de extrema importância para a caracterização dos dispositivos fotovoltaicos. A indústria fotovoltaica em conjunto com a ASTM (Sociedade Americana para Testes e Materiais) e laboratórios de desenvolvimento desenvolveram e definiram um padrão para a caracterização de células solares. O espectro de referência é o solar medido em diferentes condições Figura 19(a). Tanto a intensidade quanto a forma do espectro pode variar

dependendo da altitude e do ângulo com relação ao zênite. O mais utilizado é o padrão AM 1.5 (Massa de Ar 1.5) com irradiância total de $100\text{mW}/\text{cm}^2$.

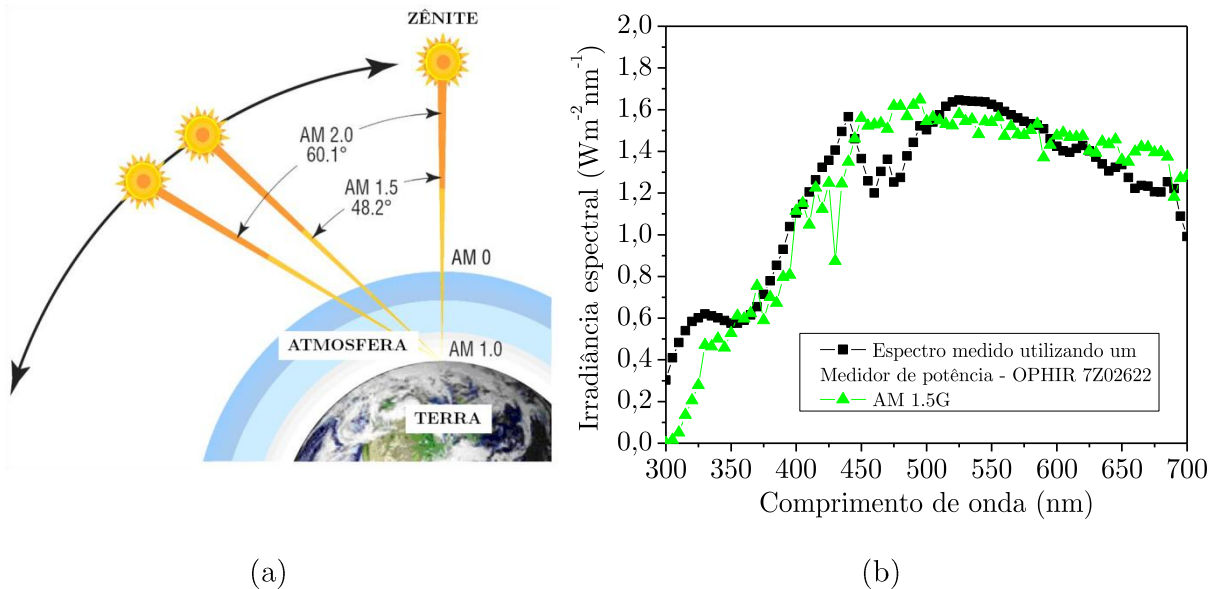


Figura 19 - (a) Diferentes condição para caracterização de células solares. (b) Curva de Irradiância padrão (AM 1.5) e o calculado em nosso laboratório para a caracterização dos dispositivos.

Grande parte dos simuladores solares utiliza lâmpada de Xenônio como fonte luminosa por ter o espectro de emissão semelhante ao solar. Para um ajuste mais preciso é utilizado um filtro chamado AM 1.5 para tornar o espectro mais parecido com o solar. A Figura 19(b) mostra o espectro calculado em que as medidas deste trabalho foram realizadas podemos observar que o espectro calculado difere pouco do ideal mesmo com a ausência do filtro AM 1.5.

Para a calibração da lâmpada, utilizou-se um medidor de potência da Ophir[®] para ajustar a irradiância total da lâmpada ($100\text{mW}/\text{cm}^2$) e um fotodetector de silício calibrado da Hamamatsu[®] para a medida de irradiância espectral. A irradiância espectral é dada pela divisão da densidade de corrente medida pelo fotodiodo pela responsividade do mesmo, obtendo assim a curva característica da irradiância espectral. O esquema da montagem experimental pode ser visualizado na Figura 20.

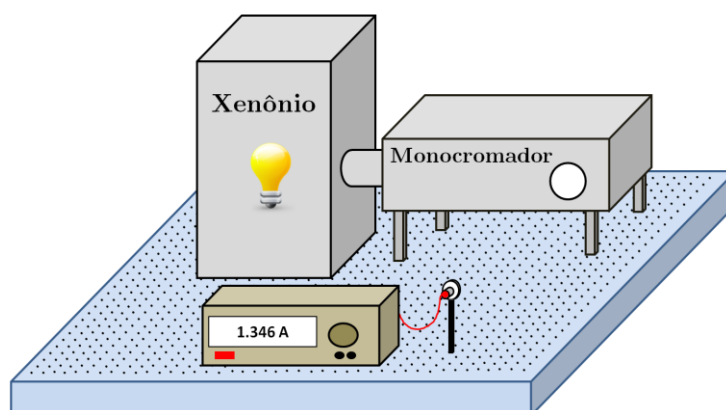


Figura 20 - Montagem experimental para calibração e medição de Irradiância.

Primeiramente a luz gerada por uma lâmpada de Xenônio passa por um monocromador (Oriel[®]) até chegar ao fotodiodo (ligado ao eletrômetro para a obtenção da fotocorrente relativa a cada comprimento de onda) ou ao medidor de potência. A vantagem deste sistema é que pode ser feita a medição de fotocorrente/IPCE em função do comprimento de onda incidente e ajustando o monocromador para ordem zero de difração, todos os comprimentos de onda chegam igualmente na amostra sem sofrer difração pela grade, possibilitando a medição de eficiência propriamente dita (luz branca). Uma vez calibrada a lâmpada com o medidor de potência, prosseguiu-se com as medições (a vácuo) com as amostras dentro de um porta amostra localizado exatamente onde a calibração foi realizada.

5.7 Caracterização óptica e elétrica dos dispositivos

5.7.1 Medida de corrente por Tensão (J-V)

As medições de corrente versus tensão foram realizadas utilizando um eletrômetro da marca Keithley, modelo 2400. O eletrômetro foi conectado a um computador por meio de uma placa GPIB-USB-HS da National Instruments. Todas as medições foram realizadas com as amostras dentro de um criostato a vácuo e à temperatura ambiente.

5.7.2 IPCE

O sistema para medida de IPCE é muito semelhante ao da calibração da fonte. Para esta medida utilizou-se uma lâmpada de Xenônio e um monocromador da Oriel[®]. O porta-amostra foi colocado na posição do fotodiodo (Figura 20) e então mediu-se a fotocorrente com um eletrômetro da marca Keithley, modelo 2400. É importante ressaltar que a calibração da fonte é de extrema importância para obtenção do IPCE pois um pequeno erro pode levar a valores incoerentes de IPCE.

5.7.3 Foto-CELIV

A técnica consiste na extração temporal de cargas fotogeradas uniformemente ao longo do volume do filme por uma rampa de tensão (23). Esta técnica não se limita a uma espessura máxima ou mínima e pode ser realizada diretamente nos dispositivos OLEDs e OPVs. Com base nessas vantagens, as medidas de mobilidade realizadas neste trabalho foram feitas utilizando esta técnica. A medida de mobilidade por foto-CELIV se inicia pela aplicação de um pulso luminoso gerado por um laser ($\text{Nd}^{+3}:\text{YAG}$ da EKSPLA[®]) com comprimento de onda, amplitude e duração controlado na amostra. Por meio de um amplificador óptico paramétrico (OPA) o comprimento de onda para excitação pode ser selecionado entre 420 e 680nm. Em um intervalo de tempo posterior ao pulso, chamado de *tempo de delay* (t_D) é aplicado uma diferença de potencial crescente através de um gerador de função (Agilent[®] modelo 33522A) na amostra com o objetivo de extrair as cargas fotogeradas em seu interior. Por fim, o sinal da medida é coletado por um osciloscópio (Tektronix[®] modelo TDS3032B), Figura 21 (a) e (b).

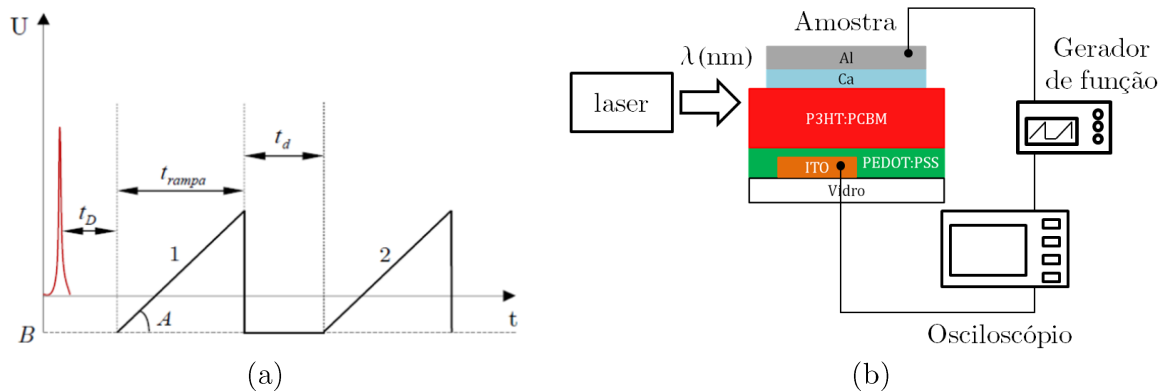


Figura 21 - (a) Esquema da rampa de tensão aplicada na amostra; t_D é o tempo de retardo entre o pulso e o início da primeira rampa de tensão; B é o offset (potencial DC aplicado); A é a razão V_{pp} (potencial de pico a pico) pelo intervalo de tempo da rampa. (b) Montagem experimental da técnica.

Os detalhes experimentais serão discutidos na seção de resultados da medida de mobilidade. Mais informações sobre a técnica pode ser encontrada na referência (24). Conhecendo os valores da rampa A , a espessura L da amostra e o valor de $t_{m\acute{a}x}$ - extraído da medida temporal da corrente de extração, pode-se calcular a mobilidade com a seguinte relação:

$$\mu = \frac{2L^2}{3At_{m\acute{a}x}^2} \quad (7)$$

5.7.4 Impedanciometria

As medidas de impedância foram realizadas utilizando um Impedanciômetro Solartron, modelo 1260, juntamente com uma interface dielétrica da Solartron, modelo 1296.

6 Estudo dos dispositivos fabricados

Para o entendimento das propriedades optoeletrônicas dos dispositivos contendo a blenda P3HT:PCBM foram realizados uma série de experimentos variando-se a espessura da camada ativa, o tratamento térmico e diferentes tipos de contatos injetores de elétrons/buracos. Ao final deste estudo, será possível apontar as principais características que podem maximizar o rendimento do dispositivo.

6.1 Variação dos contatos injetores de elétrons/buracos

Em geral, a performance dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos depende tanto dos materiais envolvidos na camada ativa quanto das interfaces, principalmente por perdas devido o aumento de resistências de contatos. Ou seja, dadas as características dos materiais envolvidos na camada ativa, devem-se investigar os contatos mais apropriados para o bom desempenho dos dispositivos. O ânodo mais comum utilizado nas OPVs é o ITO. O ITO é muito utilizado por ser um bom condutor transparente (região visível), e por possuir alto valor de função trabalho, geralmente próximo ao HOMO dos semicondutores orgânicos. Significativas melhoras na performance de OLEDs e OPVs foram obtidas utilizando-se uma camada chamada injetora de buracos (25-26). Tal camada é constituída por um filme fino da blenda PEDOT:PSS. A melhora na performance das OPVs utilizando o PEDOT:PSS como camada injetora de buracos é atribuída à maior molhabilidade do polímero nesta camada comparada ao ITO, o que melhora o contato elétrico (diminuindo a resistência em série) (27) e proporciona um aumento do V_{OC} .

Para a blenda P3HT:PCBM existe uma ampla literatura sobre o efeito das interfaces na performance dos dispositivos. Dentre elas podemos citar a metalização de diferentes metais (28), tratamentos diversos no filme de ITO (27), deposição do PEDOT:PSS com diferentes espessuras, diferentes tratamentos térmicos (25) e adição de diferentes concentrações de DMSO (dimethylsulfoxide) (29). As medidas J-V

mostradas na Figura 22 (a) foram realizadas a fim de investigar a influência da camada de PEDOT:PSS e da adição de Ca antecedente ao Al na performance do dispositivo contendo P3HT:PCBM como camada ativa. A metalização de Al sob a camada de Ca foi realizada para evitar que o Ca sofra oxidação e prejudique a coleção/injeção de cargas.

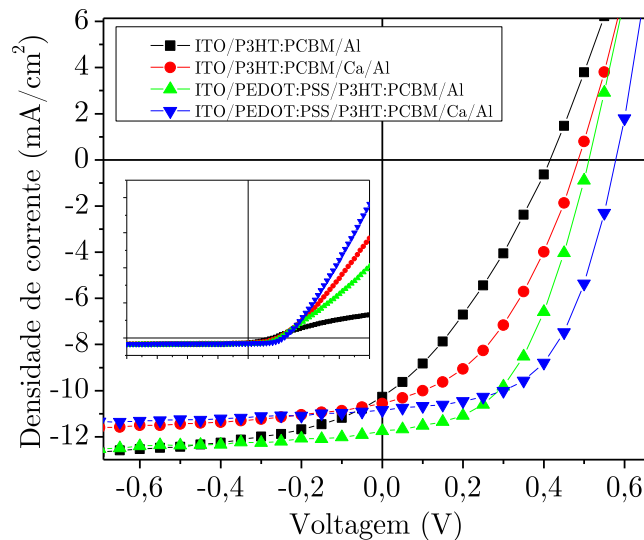


Figura 22 - Curvas J-V dos dispositivos contendo diferentes contatos. Cada curva é representada pela média entre quatro medidas.

Fica evidente das curvas J-V (Figura 22) que as camadas injetoras de buracos (PEDOT:PSS) e/ou de elétrons (Ca/Al) alteram significativamente o comportamento dos dispositivos. Com a modificação dos contatos têm-se variações no FF e no V_{OC} , levando conseqüentemente a um aumento significativo na eficiência do dispositivo. A Figura 23 ilustra, num diagrama de barras, os parâmetros calculados a partir das curvas J-V (Figura 22) para os dispositivos com diferentes estruturas. Cada parâmetro, bem como resultados complementares, será discutido separadamente nas próximas seções.

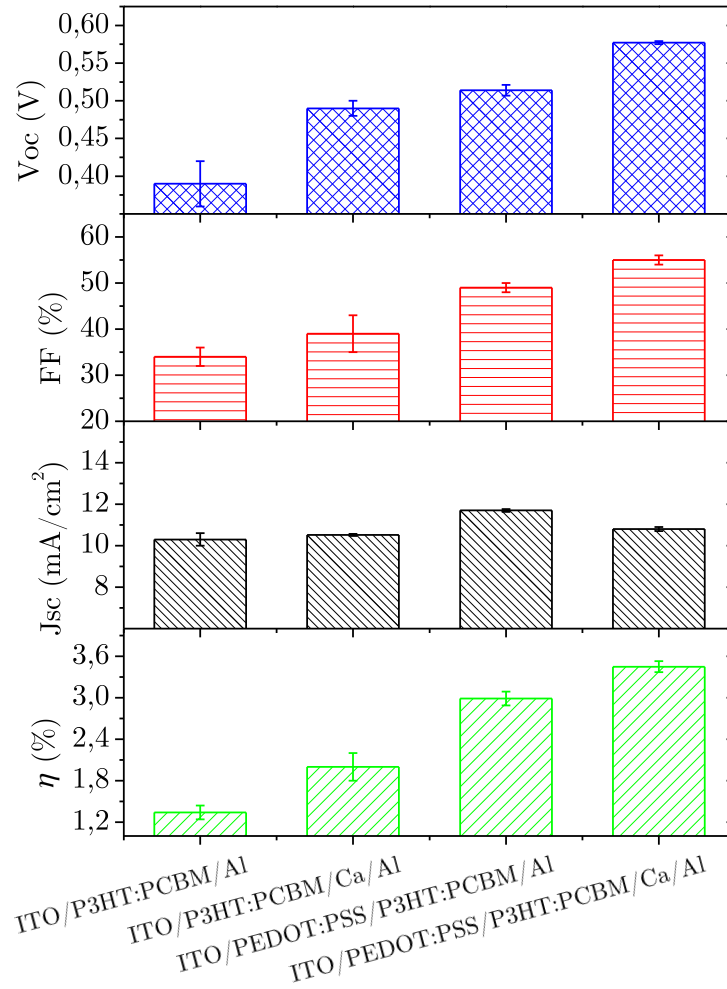


Figura 23 - Parâmetros da caracterização do dispositivo com diferentes contatos.

6.1.1 Resistências dos dispositivos

As resistências (série e paralelo) desempenham um papel significativo quando se trata da performance do dispositivo. As resistências mostradas na Figura 24, apresentam os valores de resistências extraídos da curva J-V sob iluminação, calculadas em $V=0$, V_{oc} e $2V$.

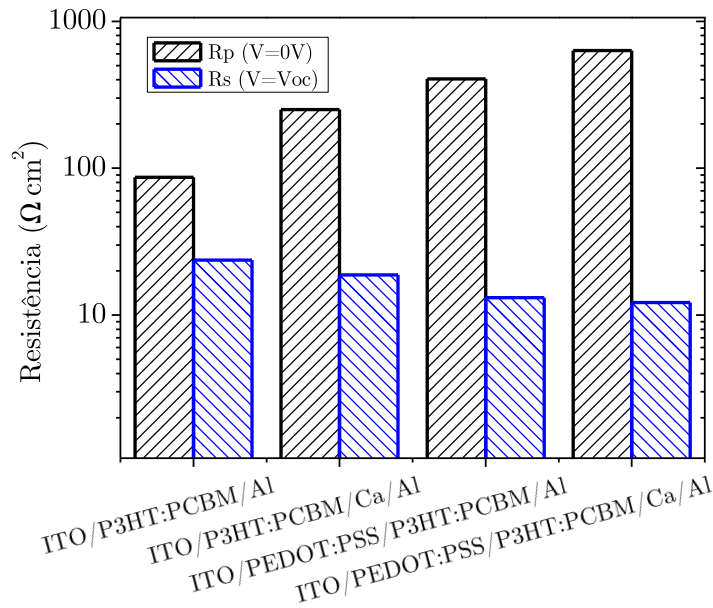


Figura 24 - Resistências calculadas em diferentes regiões da curva J-V dos dispositivos.

Comparando as resistências em série dos injetores de elétrons, Al e Ca/Al, podemos perceber que as resistências são reduzidas quando é feita a metalização do Ca/Al. Essa redução da resistência deve estar relacionada principalmente à menor barreira de injeção de elétrons que é proporcionada pelo Ca. Por outro lado, a resistência em paralelo, aumenta com a deposição do Ca/Al. Esse efeito não foi analisado pormenorizadamente em nosso trabalho. Entretanto, uma das formas de diminuir o efeito da resistência em paralelo seria a aplicação de um anel de guarda em torno do ITO.

Observa-se também que, com a adição da camada de PEDOT:PSS, a resistência em série é reduzida, enquanto que, a resistência em paralelo aumenta. Além da redução da barreira de injeção/coleção de buracos com a deposição do PEDOT:PSS, deve ser considerado efeitos causados pela maior estabilidade na interface com o polímero proveniente do PEDOT:PSS (30). A melhor combinação de contatos, resultando em maior eficiência, foi obtida com a deposição do PEDOT:PSS e com a metalização de Ca/Al. Esta combinação possui a menor resistência em série e maior resistência em paralelo dos dispositivos fabricados. O valor da resistência em série obtido por meio de uma curva J-V reflete a soma da resistência de volume e das resistências das interfaces. Esse valor, assim como o valor só da resistência de volume, pode ser obtido através de medidas da componente real da impedância complexa, mostradas na Figura 25.

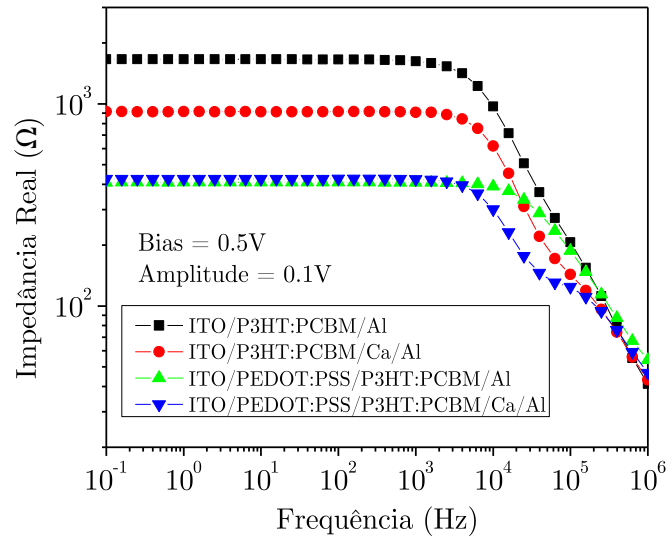


Figura 25 - Medida de impedância calculada para os dispositivos com diferentes contatos. O Bias foi mantido em 0.5V por ser o valor mais próximo do V_{OC} dos dispositivos.

Podemos perceber que para frequências muito altas, as resistências são baixas e não há diferenças de um dispositivo para outro. Nesta condição os portadores de carga oscilam com uma frequência alta mantendo-se localizados em torno da região de sua condição inicial. Logo a resistência medida deve depender da frequência, uma vez que a extensão do comprimento de localização varia com a frequência do campo oscilante. Nota-se que esta resistência não varia de um dispositivo para o outro. No limite de frequências baixas observa-se para todas as amostras um patamar de impedância que se estende até kHz. Esse patamar, que pode ser considerado a impedância DC dos dispositivos, ocorre devido ao fato de que cada portador atravessa a amostra de eletrodo a eletrodo e, portanto, inclui as resistências de contato. É nesse caso que as caracterizações J-V são realizadas. Por outro lado, a Figura 25 mostra o efeito marcante das camadas transportadoras na impedância DC. Essas curvas mostram que a adição do Ca pouco altera a resistência de contato na interface do cátodo, mas que a camada PEDOT:PSS faz diminuir a resistência com o anodo. Muito provavelmente, esse resultado é influenciado pela maior mobilidade dos buracos comparada à dos elétrons. Essa conclusão é corroborada quando se compara as curvas sem PEDOT:PSS. Nesse caso, há uma sensível melhora na resistência de contato do cátodo.

6.1.2 Fator de preenchimento (Fill Factor - FF)

O Fator de preenchimento (FF) é uma medida que está relacionada diretamente com a potência fornecida pela célula fotovoltaica. Quanto maior a resistência série e menor a em paralelo, menor será o valor do FF. Observando os valores do FF (Figura 23) e os valores de resistências (Figura 24), podemos notar que o maior valor de FF coincide com os da célula de menor resistência em série e maior em paralelo. Logo, a adição de camadas que melhoram a injeção/coleta de portadores é extremamente importante para se obter dispositivos com bom rendimento.

6.1.3 Corrente de curto-circuito (J_{SC})

Outro parâmetro importante a ser analisado é a J_{SC} . Podemos notar (Figura 23) que a J_{SC} não varia significativamente com a mudança dos contatos. A corrente de curto-circuito tem como origem contribuições oriundas da difusão e do arraste dos portadores foto-gerados na camada ativa. De acordo com a estrutura MIM (metal-isolante-metal), o campo interno, quando a estrutura é curto-circuitada, é originado pela diferença de função trabalho entre os metais, logo, mudando o metal (ânodo ou cátodo) é de se esperar que o campo interno seja também modificado. Porém o modelo MIM é apenas uma idealização e não inclui o comportamento das interfaces intermediárias. Além disso, quando um semicondutor e um metal são colocados em contato é formado um “*band bending*” (curvatura na BV/BC do semicondutor) no semicondutor (caso o metal e o semicondutor tenha funções trabalho diferente). O *band bending* ocorre principalmente em uma região no semicondutor que é muito próximo do metal e é oriundo da troca de cargas entre o metal e o semicondutor. Portanto, o campo gerado pela mudança dos contatos é preferencialmente concentrado próximo à interface com os contatos e contribui muito pouco para o aumento do campo interno. Como a variação do campo interno é muito pequena, apenas pequenas mudanças nos valores de J_{SC} devem ocorrer, como de fato pode ser visto na Figura 23.

6.1.4 Potencial de circuito aberto (V_{OC})

A origem do V_{OC} em dispositivos baseados na heterojunção de volume ainda é tema de intensa investigação. É conhecida a relação entre o V_{OC} e o HOMO-LUMO do doador/aceitador e também do V_{OC} com a função trabalho dos contatos (31), (32), (33). A Figura 26 mostra a curva J-V medida para os dispositivos contendo os diferentes contatos, no escuro e sob iluminação, focando a região em torno do V_{OC} .

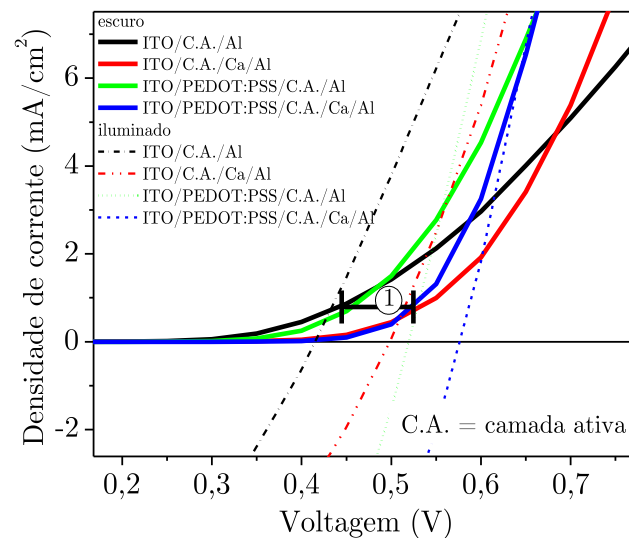


Figura 26 - Curva J-V (iluminado e no escuro) dos dispositivos com diferentes contatos.

Observando Figura 26, é possível identificar uma defasagem das curvas J-V no escuro, entre os dispositivos contendo Ca/Al como camada injetora de elétrons (região número 1 em destaque). A tensão de operação V_{OP} (tensão pela qual ocorre o início da injeção de corrente) é aumentada com a adição do Ca na interface com a camada ativa, ou seja, a diferença de função trabalho entre os contatos é maior neste caso, logo é necessário aplicar um potencial maior para que o campo interno seja anulado, aumentando conseqüentemente o V_{OC} . É por esse motivo que o V_{OC} é maior quando é feita a metalização de Ca/Al. Da mesma forma, pode-se verificar um significativo aumento do V_{OC} com a deposição do PEDOT:PSS. Portanto, o V_{OC} apresenta significativa variação com a mudança dos contatos utilizados.

6.2 Espessura da camada ativa

Para que os dispositivos tenham boa eficiência, é necessário que grande parte da luz que chega até a camada ativa seja absorvida. A mistura P3HT:PCBM, absorve grande parte da região visível do espectro da luz solar, porém, fora dessa região, a luz não é aproveitada. O coeficiente de absorção do P3HT é de $\approx 10^5 \text{cm}^{-1}$, portanto a espessura deve ser ajustada de tal forma que o aproveitamento da luz para a geração de éxciton, e posteriormente as cargas, seja o maior possível. O aumento ou redução da absorção não é o único fator que pode variar com a espessura da camada ativa. Na realidade, a secagem do filme, a organização estrutural em escala micro e nanométrica podem ser modificadas, alterando não apenas as propriedades ópticas, mas também as propriedades elétricas do dispositivo (34-35). Com o intuito de investigar a performance do dispositivo em função da espessura da camada ativa, foram fabricados dispositivos com diferentes espessuras conforme a seção 5.4.2. A Figura 27 ilustra as curvas J-V medidas para os dispositivos com diferentes espessuras de camada ativa.

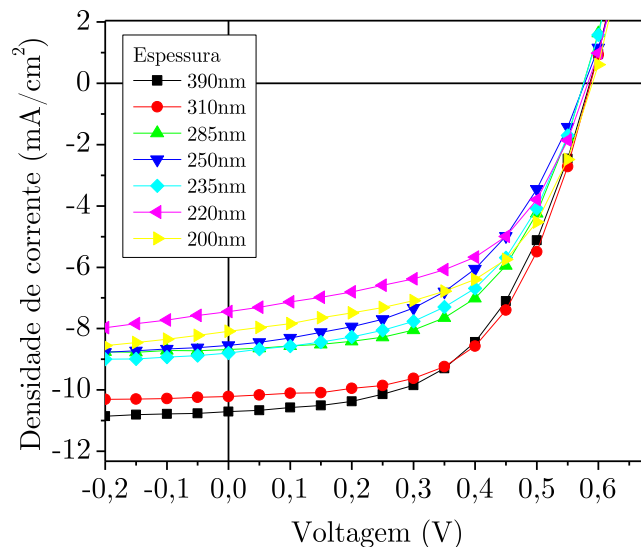


Figura 27 - Curvas J-V medidas para os dispositivos com diferentes espessuras de camada ativa. Cada curva é representada pela média entre quatro medidas.

Como podemos observar na Figura 27, o dispositivo apresenta comportamento bastante distinto em função da espessura da camada ativa. O comportamento dos parâmetros: FF, V_{OC} , J_{SC} e a eficiência em função da espessura, podem ser vistos de maneira mais clara na Figura 28. O comportamento de cada parâmetro em função da espessura da camada ativa será discutido separadamente nas próximas seções.

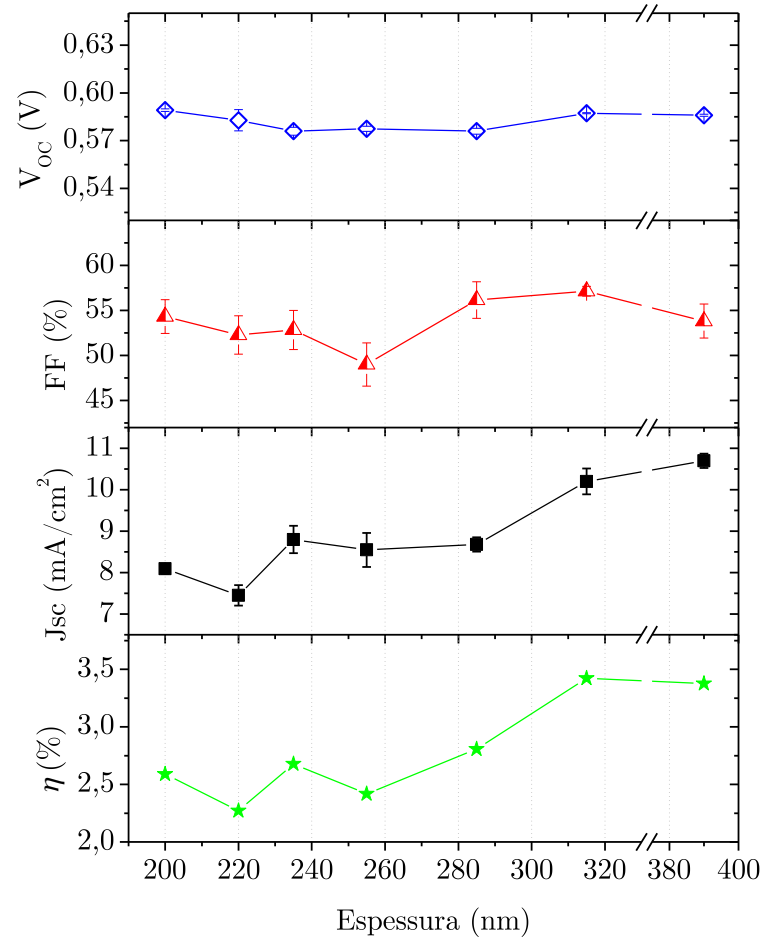


Figura 28 - Parâmetros calculados em função da espessura da camada ativa.

6.2.1 Potencial de circuito aberto (V_{oc})

Como pode ser observado na Figura 28, o V_{oc} não varia significativamente com a espessura do filme. Conforme discutido na seção 6.1.4, o V_{oc} depende dos níveis de energia dos materiais doadores/aceitadores e da função trabalho dos contatos. Mantendo-se os mesmos materiais é de se esperar que não haja mudança no V_{oc} , como de fato pode ser observado na Figura 27 e 28.

6.2.2 Fator de preenchimento (Fill Factor - FF)

Como vimos na seção 6.1.2, o FF está diretamente relacionado com as resistências em série e paralelo. Para a análise do comportamento do FF com a espessura da camada ativa foi calculada as resistências dos dispositivos, Figura 29(a).

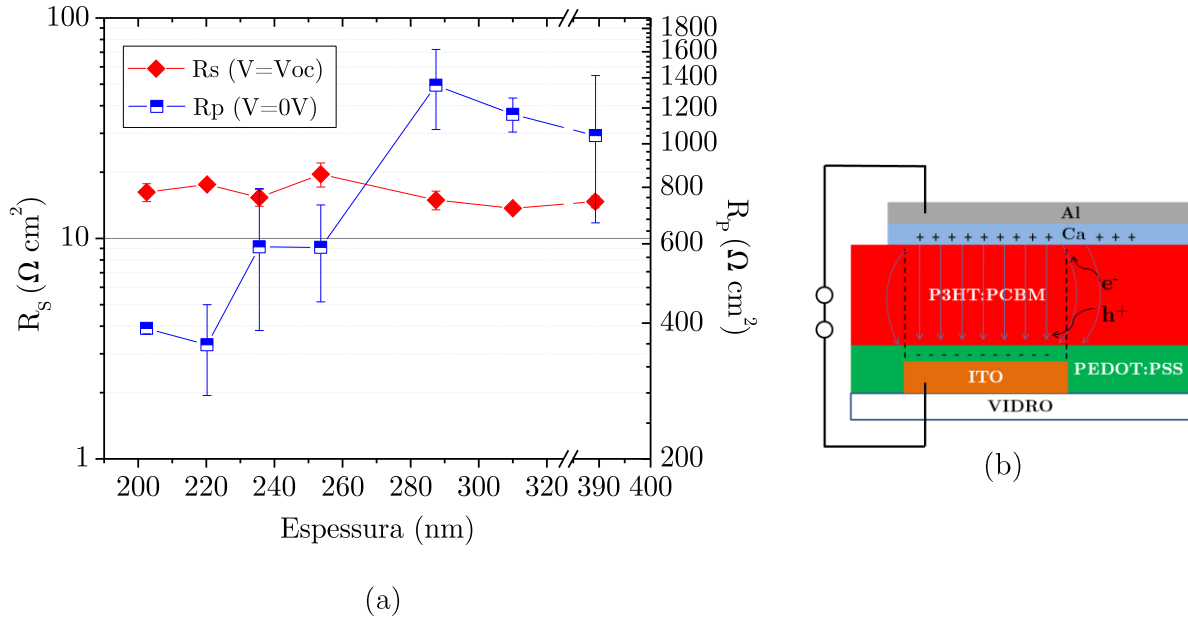


Figura 29 - (a) Resistências em série e paralela calculada para os dispositivos com diferentes espessuras; (b) ilustração da origem das correntes parasíticas.

As resistências em série, calculadas em $V=V_{oc}$ e $V=2V$ não variam significativamente mesmo para uma variação grande na espessura do filme. Esta é mais uma evidência de que no modo direto a resistência de interface é a que pode ser mais prejudicial para o dispositivo. A resistência em paralelo tem seu valor quase dobrado a partir do dispositivo com espessura de 285nm. A consequência deste aumento pode ser visualizada diretamente no comportamento do FF (Figura 28). A Figura 29(b) ilustra as cargas geradas fora da região ativa, sendo atraídas pelo campo lateral. Possivelmente, com o aumento da espessura, o campo lateral é reduzido e as cargas não conseguem atingir a região ativa do dispositivo, reduzindo a corrente de fuga, ou de outra forma, aumentando a resistência em paralelo.

6.2.3 Corrente de curto-circuito (J_{SC})

Como pode ser observado na Figura 28, J_{SC} é o parâmetro com maior variação quando a espessura da camada ativa é modificada. Quando a espessura da camada ativa é alterada, muitos fatores como: absorção da luz, geração e dissociação do éxciton, transporte e recombinação de cargas, podem ser afetadas. O tamanho de domínios das moléculas doadoras/aceitadoras e a maneira em que estão dispersas no volume, desempenham papel muito importante na dissociação dos éxcitons e no transporte e recombinação das cargas. Além disso, em determinadas condições, pode haver difusão vertical e lateral do fulereno na camada ativa (35). Por isso, é importante que a blenda contendo o polímero e o fulereno, esteja distribuída uniformemente em todo o volume da camada ativa. Uma forma de investigar a possível segregação de um dos materiais em alguma região do filme pode ser feita analisando-se a medida de IPCE, Figura 30.

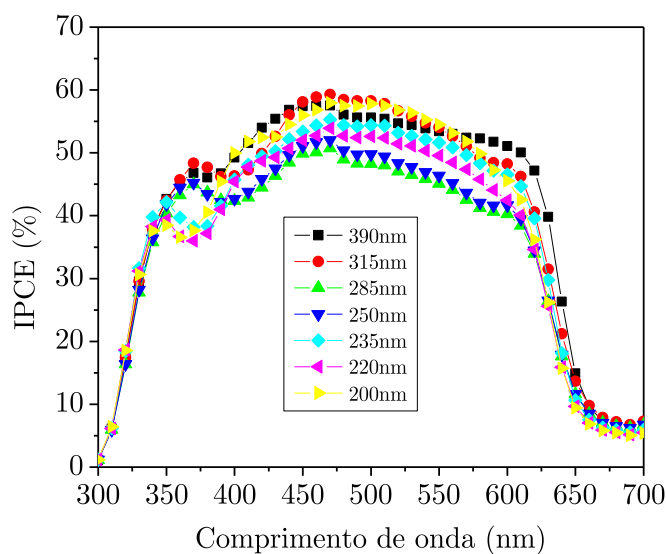
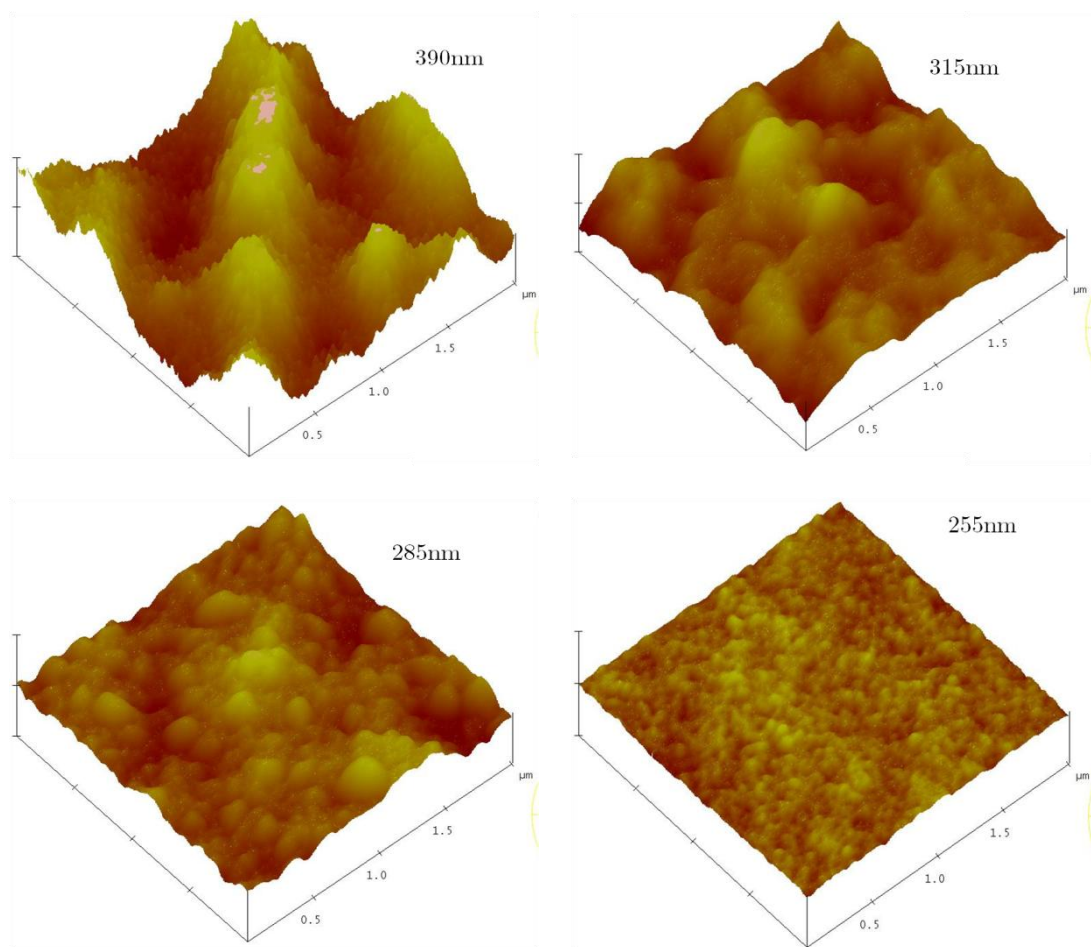


Figura 30 - IPCE calculado para os dispositivos com diferentes espessuras.

Sabendo que a luz pode penetrar distâncias diferentes, dependendo de seu comprimento de onda, e havendo mudança de concentração de um material em uma região do filme, é possível que haja mudança na forma espectral do IPCE. De acordo com a Figura 30, exceto na região em que o comprimento de onda em que o dispositivo foi iluminado está abaixo de 400nm, não há mudança na forma espectral,

apenas na intensidade. A região em torno de 350nm é coincidente com o máximo de absorção do PCBM. Podemos notar que os três dispositivos mais finos possuem uma pequena mudança espectral em relação aos mais espessos nesta região. Esta pode ser um indicativo de que há uma pequena mudança na distribuição do PCBM no filme.

Outro indicativo de que a morfologia é altamente alterada com a mudança na espessura da camada ativa, pode ser vista nas imagens de AFM da superfície dos filmes (Figura 31).



Continua

continuação

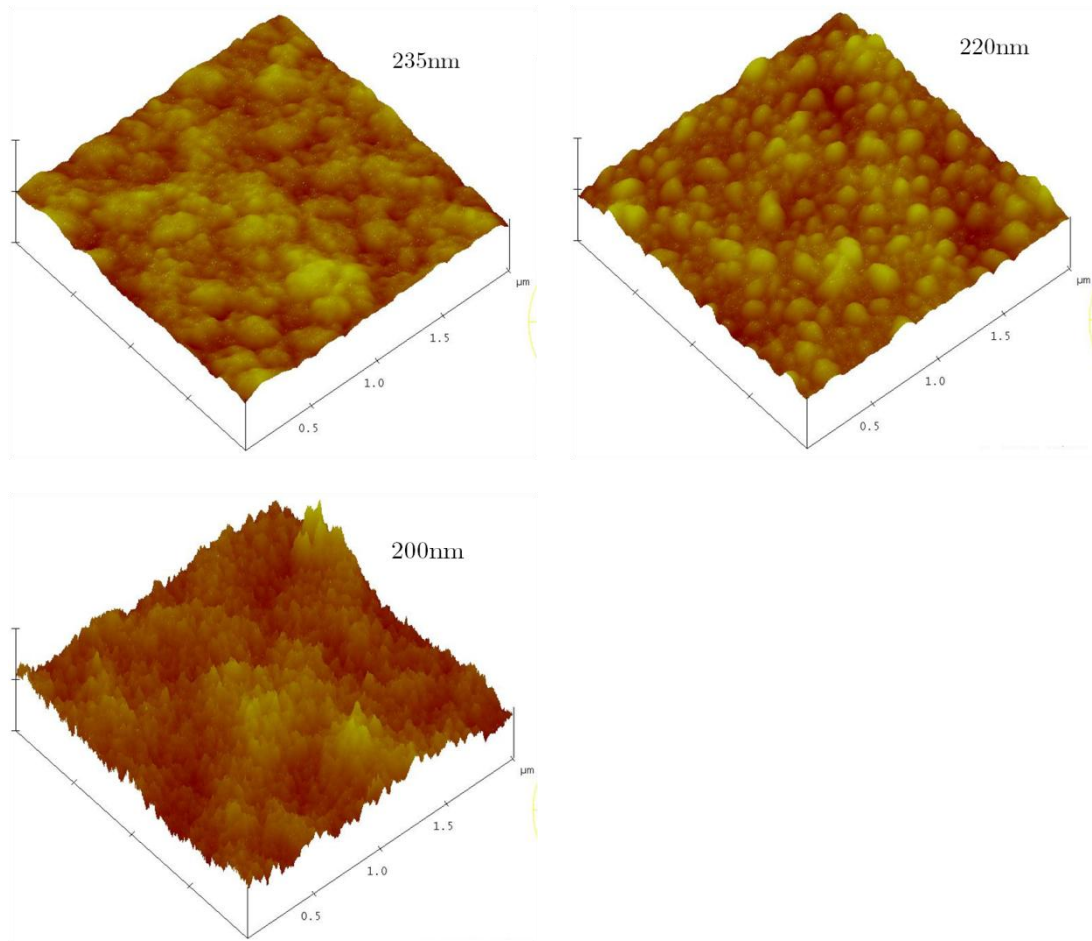


Figura 31 - Imagens (AFM) da superfície dos filmes com diferentes espessuras.

Como podemos observar, a superfície do filme é bastante modificada de acordo com sua espessura. A Tabela 1 possui o cálculo da rugosidade e da mudança da área ativa devido à variação da rugosidade calculada a partir das imagens de AFM.

Tabela 1 - Características extraídas das imagens de AFM dos filmes com diferentes espessuras.

Espessura do filme (nm)	R_{RMS} (nm)	Aumento relativo da área superficial (%)*
200±5	1,39	0,53
220±8	2,9	0,64
235±10	2,24	0,41
255±10	1,46	0,4
285±5	5,64	0,67
315±5	8,84	0,91
390±6	11,39	1,54

*Área total = $4\mu\text{m}^2$

De acordo com os resultados obtidos, Figura 28, a J_{SC} oscila entre máximos e mínimos, porém com uma leve tendência a valores maiores com o aumento da espessura. Resultados semelhantes foram observados por Florent Monestier e colaboradores (36) indicando que o fator dominante é o fenômeno de interferência da luz no interior da camada ativa, prejudicando a geração de cargas. Alguns trabalhos têm mostrado que a eficiência pode ser aumentada significativamente apenas depositando uma camada espaçadora entre a camada ativa e o contato de Al, evitando que a interferência ocorra no interior da camada ativa (37).

A Figura 32 possui o cálculo de fótons absorvidos em função da espessura da camada ativa e da camada de PEDOT:PSS para o dispositivo contendo ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al (38).

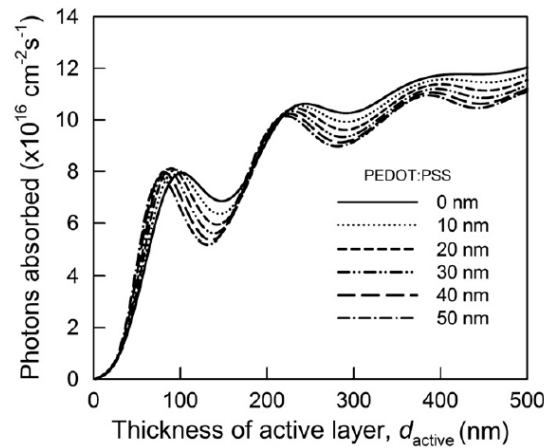


Figura 32 - Cálculo de fótons absorvidos em função da espessura da camada ativa e da camada de PEDOT:PSS para o dispositivo contendo ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al (38)

A semelhança entre o número de fótons gerados em função da espessura e o comportamento da J_{SC} (Figura 28) é bastante grande. Porém, podem ocorrer também, mudanças no transporte e recombinação das cargas mediante a mudança na morfologia da camada ativa, causada pela variação na espessura do filme.

6.3 Tratamento térmico dos dispositivos

Como vimos na seção anterior, a morfologia desempenha um papel muito importante no funcionamento do dispositivo. Em materiais desordenados é extremamente difícil controlar a formação do filme. Fatores como solvente, concentração, frequência do *spinner*, tempo de secagem, temperatura, entre outros podem formar filmes com características completamente distintas. Uma forma de modificar a morfologia de forma favorável e conseqüentemente o aumento na performance do dispositivo, pode ser feito através do tratamento térmico controlado do filme, este processo é conhecido como *annealing*.

Para investigar o comportamento do dispositivo em função do tratamento térmico realizado, fabricou-se dispositivos conforme a seção 5.4.3. A Figura 33 possui as curvas J-V medidas para os dispositivos tratados termicamente em diferentes temperaturas.

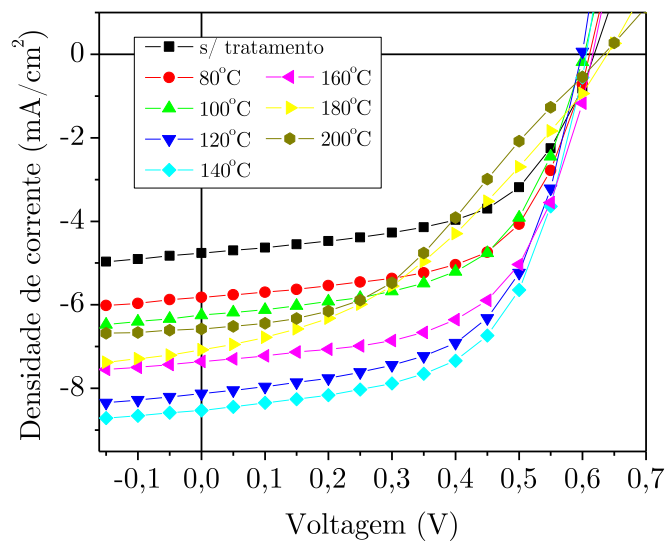


Figura 33 - Curvas J-V medidas para os dispositivos tratados termicamente em diferentes temperaturas. Cada curva é representada pela média entre quatro medidas.

Com exceção dos dispositivos aquecidos a 180 e 200°C, todos os outros possuem FF e V_{OC} praticamente inalterados. Possivelmente temperaturas muito altas deterioram os materiais prejudicando a performance do dispositivo. Os parâmetros calculados em função da temperatura podem ser visualizados de forma mais clara na Figura 34.

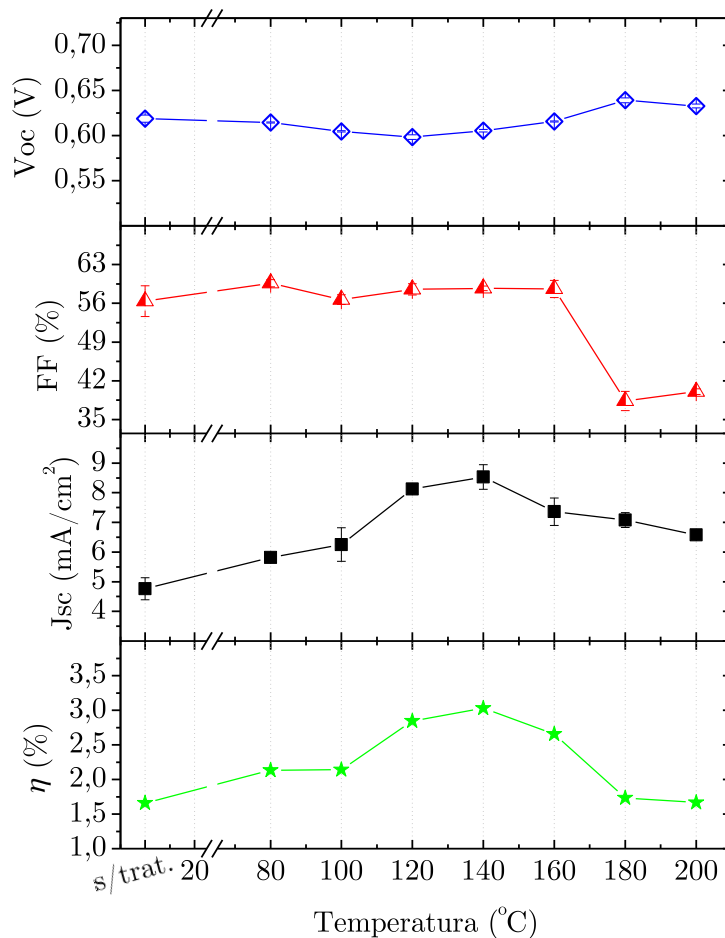


Figura 34 - Parâmetros calculados em função da temperatura em que o tratamento térmico foi realizado.

6.3.1 Potencial de circuito aberto (V_{OC})

Vimos nas seções anteriores que o V_{OC} está diretamente relacionado com os níveis HOMO-LUMO do doador/aceitador de elétrons e a função trabalho dos contatos. Neste experimento contendo a variação da temperatura em que o tratamento térmico foi realizado, a única mudança pode ser atribuída a diferentes conformações morfológicas do filme, acarretando principalmente nas propriedades de transporte de cargas no mesmo. Tais mudanças podem resultar na redução da mobilidade dos portadores no filme, acarretando em baixos valores de FF e conseqüentemente no rendimento do dispositivo. Porém, estas variações não são significativas a ponto de causar grandes variações nos valores de V_{OC} .

6.3.2 Fator de preenchimento (Fill Factor - FF)

Assim como o V_{OC} , o FF não apresentou variações significativas em seus valores até a temperatura de 160°C , porém observa-se uma queda significativa a partir de 180°C . Para a análise do FF em função das resistências, calculou-se as resistências através da curva J-V medida nos pontos em $V=0, V_{OC}$ e $2V$, Figura 35.

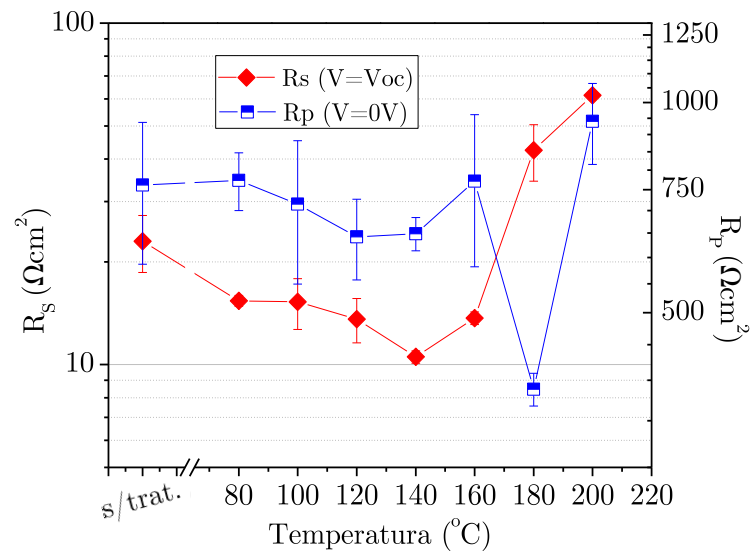


Figura 35 - Resistências em série e paralela calculada para os dispositivos tratados termicamente com diferentes temperaturas.

A resistência em série calculada em $V=V_{OC}$ aumenta razoavelmente a partir do tratamento realizado a 180°C , enquanto a resistência calculada em $V=2V$ é praticamente inalterada. A consequência deste aumento da resistência em $V=V_{OC}$ pode ser visualizada diretamente na redução drástica do FF e um pequeno aumento do V_{OC} (Figura 33 e Figura 34). O aumento da resistência, e conseqüentemente a redução do FF, pode estar relacionado principalmente com a redução na mobilidade dos portadores causada por uma modificação morfológica prejudicial ao transporte.

6.3.3 Corrente de curto-circuito (J_{SC})

Dentre todos os parâmetros, o que mostrou maior dependência com a temperatura de tratamento térmico foi a J_{SC} . De acordo com a Figura 36, podemos observar que o espectro de absorção é ligeiramente modificado de acordo com a mudança de temperatura de tratamento do filme.

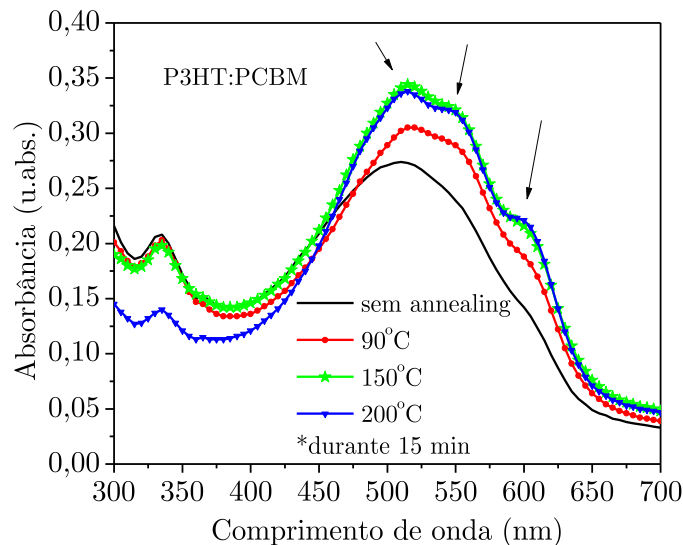


Figura 36 - Espectro de absorção do filme de P3HT:PCBM, tratado termicamente em diferentes temperaturas.

O aumento da absorção é atribuída principalmente à propriedade termocrômica do P3HT. O aparecimento de “picos” destacados na figura são evidências de maior empacotamento intermolecular e cristalinidade do filme (39), (40). Com a modificação do espectro de absorção, é de se esperar que haja variações na geração de éxciton no dispositivo através do tratamento térmico. Além da geração, outro fator importante que pode ser modificado com o tratamento térmico do filme, é a formação de grandes aglomerados de PCBM na matriz polimérica. Com a agregação das moléculas de PCBM, a distância que o éxciton necessita percorrer até chegar a molécula de PCBM aumenta, portanto, a probabilidade de dissociação do éxciton é menor, aumentando a probabilidade de recombinação do par elétron/buraco.

É possível que haja também separação de fase vertical no filme, ou seja, inicialmente há uma certa distribuição de P3HT e PCBM no volume do filme. À medida que a temperatura aumenta, moléculas de PCBM podem difundir para as interfaces formando gradientes de concentração no interior do filme (35), (41). Uma

possível forma de detectar uma possível separação vertical de componentes é utilizando a medida de IPCE, Figura 37.

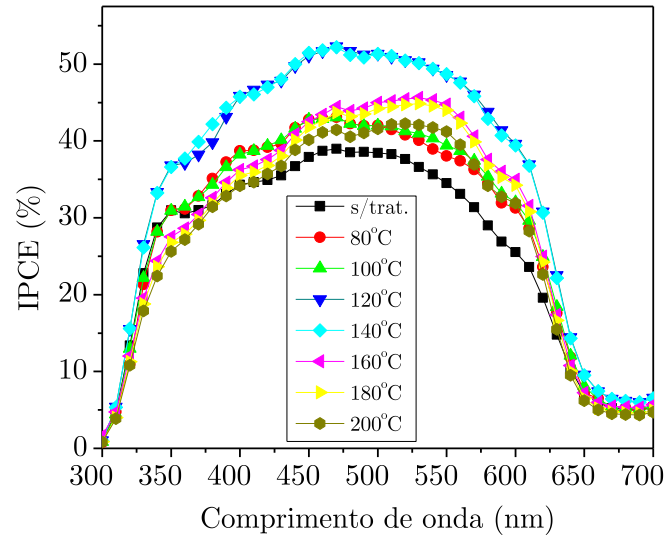
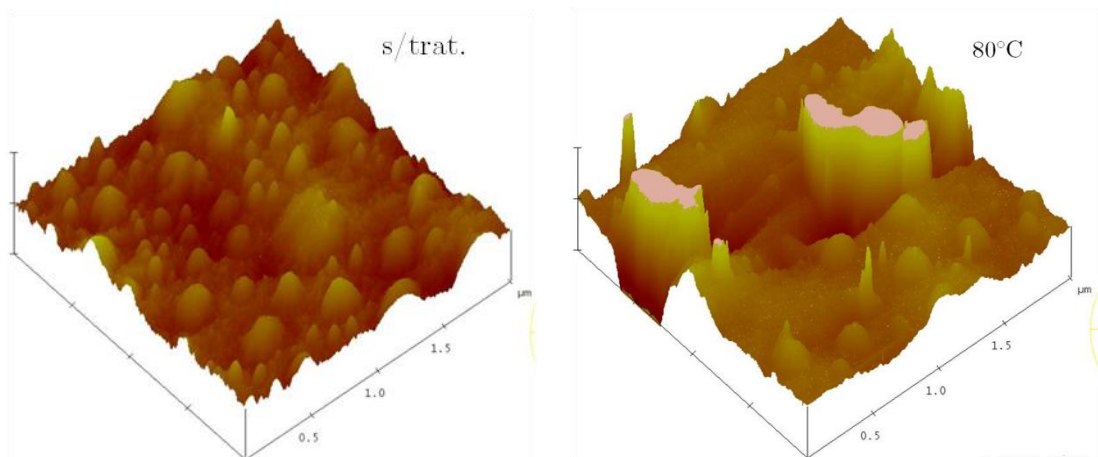


Figura 37 - IPCE calculado para os dispositivos tratados termicamente com diferentes temperaturas.

Observando a Figura 37 percebemos que não há variação significativa na forma espectral do IPCE calculado para os dispositivos tratados com diferentes temperaturas. Logo, embora haja difusão de moléculas de PCBM no interior do filme, estimulada pela temperatura, não ocorre segregação do mesmo em regiões preferenciais ao longo do volume do filme.



continua

continuação

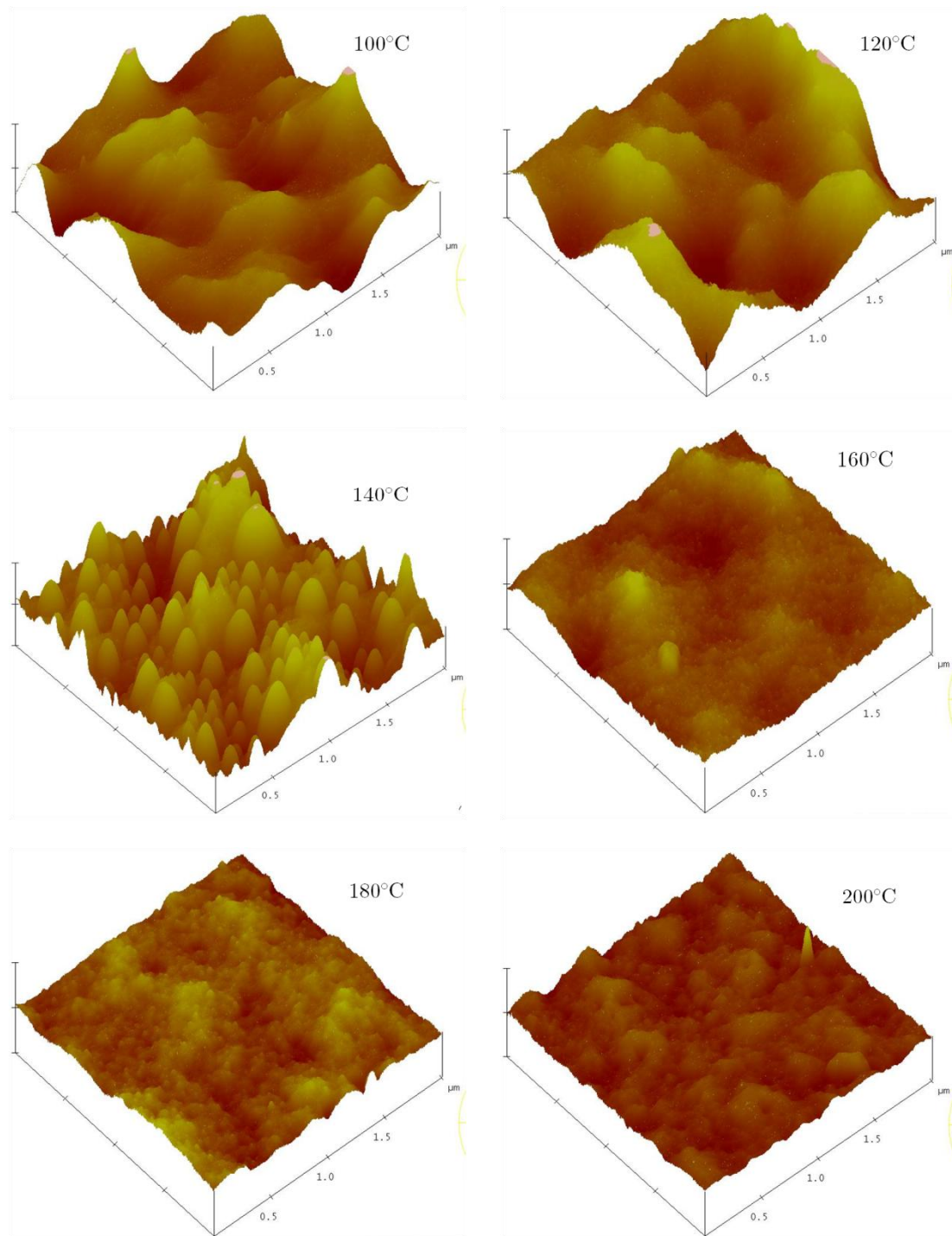


Figura 38 - Imagens (AFM) da superfície dos filmes tratados com diferentes temperaturas.

Como podemos observar, mudanças morfológicas podem alterar significativamente as propriedades ópticas e elétricas das OPVs. A Figura 38 contém as imagens de AFM feitas da superfície dos filmes tratados com diferentes

temperaturas. A Tabela 2 contém as principais características do filme extraídas das imagens de AFM.

Tabela 2 - Características extraídas das imagens de AFM dos filmes tratados termicamente com diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)*	R _{RMS} (nm)	Aumento relativo da área superficial (%) [†]
s/tratamento	3,92	1,12
80	5,9	1,24
100	7,24	0,6
120	10,25	0,74
140	9,19	2,44
160	3,25	0,65
180	1,93	0,54
200	2,11	0,72
*tratamento realizado durante 15 minutos em cada amostra		
[†] Área total = 4μm ²		

A superfície dos filmes são extremamente alteradas e não aparentam ter uma tendência. Coincidente ou não, o dispositivo tratado a 140°C foi o que apresentou maior rendimento. De acordo com a Tabela 2 este filme apresenta o maior valor de área superficial relativa e uma das maiores rugosidades. Possivelmente este tipo de morfologia possibilita maior área ativa e conseqüentemente uma coleção maior de cargas, aumentando a J_{SC}. Embora haja uma mudança significativa na superfície do filme, gerando diferentes rugosidades e áreas superficiais, existem outros fatores que podem estar influenciando na J_{SC}. Certamente a dispersão dos materiais no volume da camada como um todo ditam um papel muito importante na performance do dispositivo. Como vimos anteriormente, pode haver diferentes tamanhos de domínios de ambos os materiais, diferentes distâncias entre tais domínios e ainda diferentes graus de cristalinidade. Tais mudanças acarretam não apenas na geração, mas também no transporte.

Em suma, é possível melhorar o desempenho das OPVs através do tratamento térmico. O tratamento pode ser realizado de várias formas a fim de encontrar os parâmetros ideais para cada tipo de dispositivo. O aumento da performance pode ser atribuído a maior cristalinidade do polímero, separação de fase e tamanho de domínios melhores controlados e ajustados de forma ideal. A conseqüência desses

fatores pode ser visto através do espectro de absorção do filme, da curva J-V, das imagens de AFM e do IPCE. Os espectros de absorção mostram um significativo aumento de absorção e cristalinidade do filme, possivelmente com o aumento da absorção a geração de cargas pode aumentar. As curvas J-V mostram que as propriedades elétricas (mobilidade, resistências, etc.) também sofrem modificações, principalmente por consequência das diferentes formas de morfologia vistas nas imagens de AFM.

7 Injeção, transporte e geração de portadores

Nesta seção iremos investigar os parâmetros envolvidos na caracterização dos dispositivos, bem como as propriedades físicas em função da temperatura. As medidas foram realizadas em um criostato com temperatura controlada variando de 90 a 330K em intervalos de 20K, sob vácuo de 10^{-3} mbar. A intensidade com que a amostra foi iluminada foi padronizada em $100\text{mW}/\text{cm}^2$. A Tabela 3 mostra a espessura de cada camada do dispositivo.

Tabela 3 - Espessura das camadas dos dispositivos.

Camada	Espessura da camada (nm)
PEDOT:PSS	30 ± 3
P3HT:PCBM	300 ± 10
Ca	20
Al	60

7.1 Estudo de J-V no escuro para diferentes temperaturas

Primeiramente iremos analisar a injeção de cargas no escuro. A Figura 39 (a) mostra uma forte dependência da corrente direta com a temperatura, e não tão pronunciada na corrente reversa, onde a dependência com a temperatura é bem mais fraca.

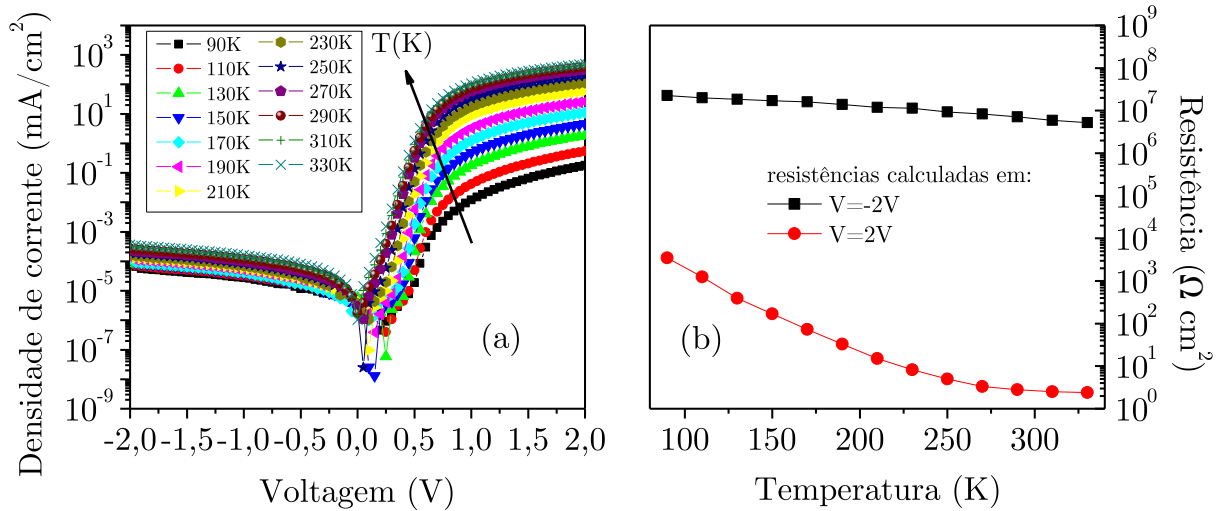


Figura 39 - (a) medida J-V calculada no escuro em diferentes temperaturas; (b) resistências calculadas em $V=-2$ e $2V$.

A Figura 39 (b) apresenta os resultados calculados das resistências extraídos da curva J-V, em $V=-2$ e $2V$, em função da temperatura. Fica evidente que embora exista uma variação da resistência no modo reverso (equivalente à resistência em paralelo), ela é muito pequena em comparação com a variação da resistência no modo direto. Essa diferença pode ser explicada considerando-se que a corrente é controlada por injeção Schottky, ou seja, no modo direto a menor barreira de potencial na interface permite maior injeção quanto maior for a temperatura, de acordo com os esquemas de estruturas eletrônicas mostrados na Figura 16. Além do aumento na injeção de portadores no modo direto, o aumento da temperatura faz com que os portadores sejam menos susceptíveis a armadilhas no interior do filme, diminuindo a resistência do filme.

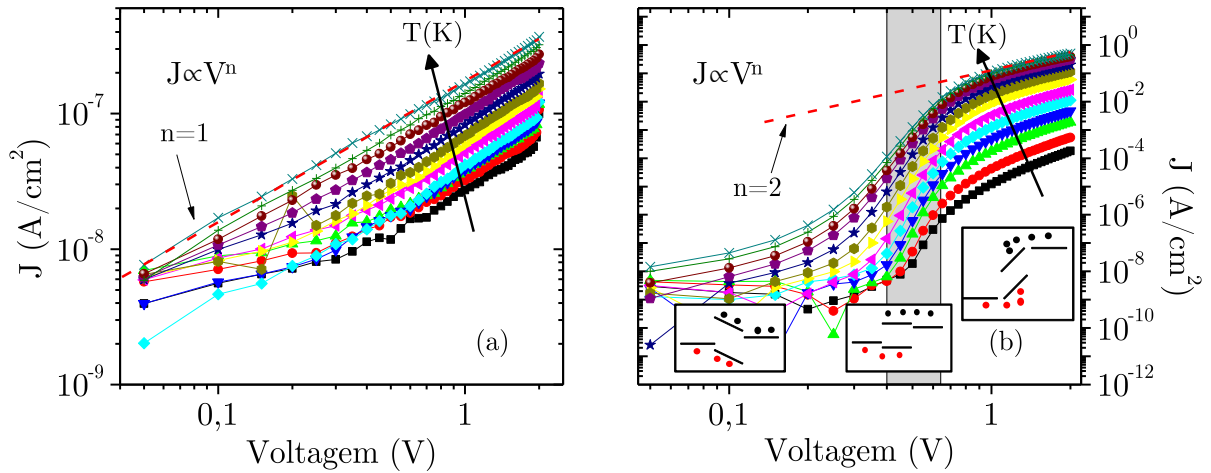


Figura 40 - J-V em escala log-log medidos no escuro em modo (a) reverso e (b) direto.

No modo reverso o comportamento ôhmico domina para todas as temperaturas, como mostra a curva log-log de J-V, Figura 40 (a). No modo direto - Figura 40 (b) - pode-se observar três regimes distintos: abaixo de 0,4 V, entre 0,4 e 0,7 V, e acima de 0,7 V.

Para a região acima de 0,7 V, a inclinação (valor de n) decresce com o aumento da temperatura até chegar a $n=2$, a temperaturas próximas de 330K. Este pode ser um indício de que, sob estas condições, o transporte é limitado por cargas espaciais. Portanto, embora as cargas continuem sendo injetadas pelos contatos, o transporte no filme é limitado pela mobilidade dos portadores, fazendo com que haja um excesso de cargas no interior do filme.

Podemos perceber também, na região entre 0,4 e 0,7 V – parte hachurada da Figura 40 (b), a densidade de corrente aumenta bruscamente com o potencial aplicado. Esta região é em torno do potencial de banda plana do dispositivo, ou seja, aquele no qual não existe diferença de potencial no interior da camada ativa. É nesta região onde a injeção é facilitada por não haver mais o potencial interno e também estar longe do regime em que a corrente é limitada pelas propriedades de volume do material.

7.2 Estudo de J-V sob iluminação para diferentes temperaturas

Na seção anterior foi analisado o comportamento da curva J-V sob diferentes temperaturas no escuro. Nesta seção iremos analisar curvas J-V em dispositivos iluminados, para diferentes temperaturas.

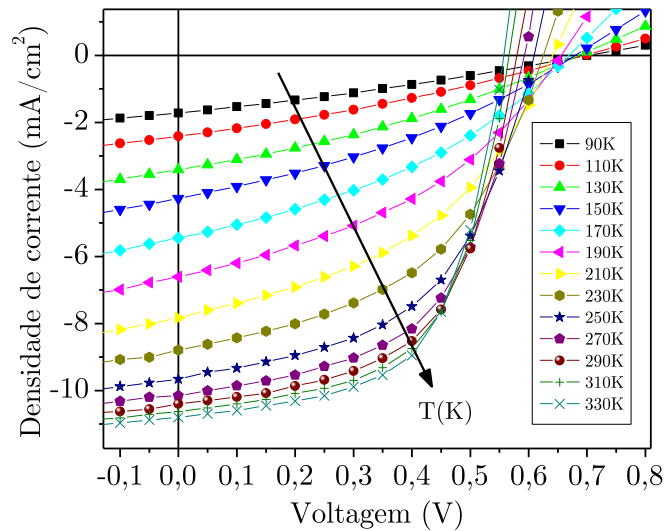


Figura 41 - Curvas J-V sob iluminação ($100\text{mW}/\text{cm}^2$) medidas em função da temperatura.

Como podemos observar (Figura 41), os parâmetros J_{sc} , V_{oc} , FF, as resistências série e paralelo, e conseqüentemente a eficiência, mostram depender da temperatura, com maior ou menor intensidade. A Figura 42 apresenta os valores desses parâmetros em função da temperatura, obtidos da Figura 41.

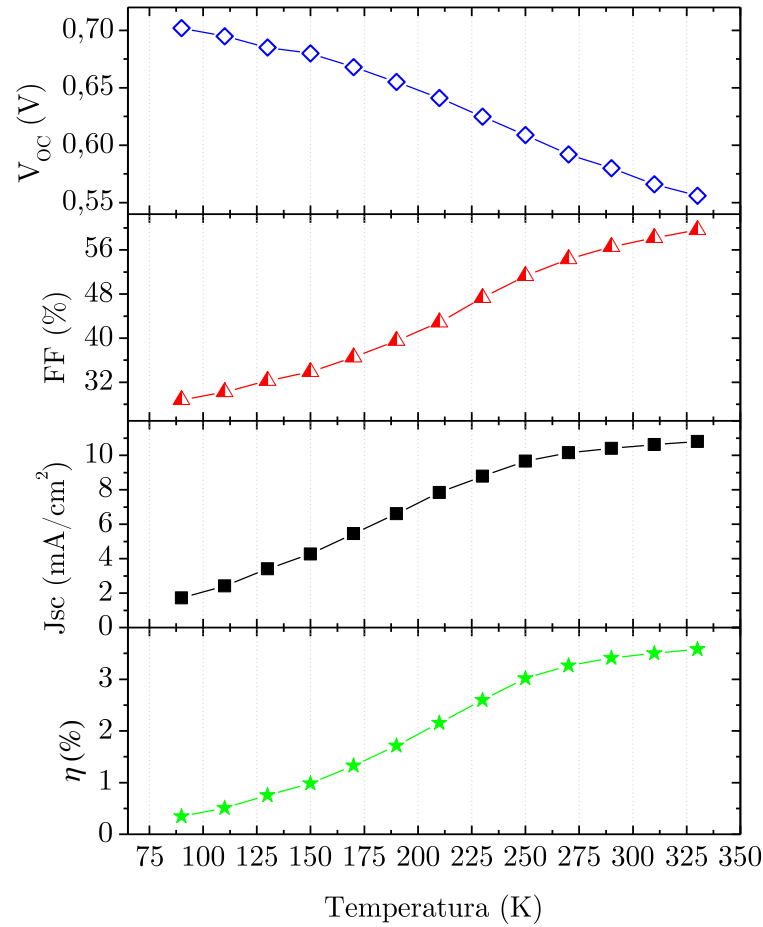


Figura 42 - Parâmetros calculados em função da temperatura.

Com exceção do V_{OC} todos outros parâmetros exibem um comportamento semelhante com a temperatura, aumentando suavemente entre 90 e 250 K, e tendendo a um valor constante para temperaturas acima de 250 K. A voltagem de circuito aberto V_{OC} decresce monotonicamente em todo esse intervalo de temperatura.

7.2.1 Região em torno de $V=0V$ (condição de curto-circuito)

Na condição de curto-circuito não há campo externo aplicado. O único campo presente é aquele oriundo da diferença das funções trabalho dos dois eletrodos. Assumindo que $J_T = J_D + J_{IL}$, onde os índices T,D e IL significam total, escuro e iluminado respectivamente e que na condição de curto-circuito a densidade de corrente total é igual a J_{IL} , pois J_D é igual a zero em $V=0$. A densidade de corrente J_{IL}

é oriunda de cargas foto-geradas na camada ativa, e que foram transportadas por difusão ou arraste (provocado pelo campo interno) até a coleção das mesmas pelos contatos (42-44). O campo interno é da ordem de 10^4 V/cm, portanto o transporte é dominado pelo arraste, logo:

$$J_{SC} = J_n + J_p = -ne\langle v_n \rangle + pe\langle v_p \rangle \quad (8)$$

onde n e p são a densidade de portadores de elétrons e buracos, e é a carga elementar do elétron e $\langle v_n \rangle$ e $\langle v_p \rangle$ são as velocidades média de arraste de elétrons e buracos respectivamente. Tomando $v = \mu E$, temos que:

$$J_{SC} = (ne\mu_e + pe\mu_p)E \quad (9)$$

Supondo que na condição de curto-circuito $E = V_{int}/L$, onde V_{int} é a diferença de potencial intrínseca do dispositivo e L a espessura da camada ativa, portanto $E = \text{constante}$. Assim sendo, o aumento da corrente com o aumento da temperatura pode estar principalmente relacionado com o aumento da mobilidade e/ou no possível aumento da densidade de portadores.

7.2.2 Medida de mobilidade e cálculo da densidade de carga

Para a análise da densidade de carga fotogerada e mobilidade em função da temperatura foi utilizada a técnica de foto-CELIV, descrita na seção 5.7.2. A medida de mobilidade foi realizada com a amostra utilizada nas medidas de J-V em função da temperatura, os detalhes da preparação das mesmas estão na seção 5.4.4. O comprimento de onda utilizado para a criação dos éxcitons foi de 680nm, a duração de cada pulso luminoso foi de 30×10^{-12} s, a frequência de pulsos foi 20Hz e energia de $80 \mu\text{J}/\text{pulso}$. Após $1 \mu\text{s}$ (t_D) de cada pulso, aplicou-se duas rampas consecutivas variando a voltagem de 0,5 (B) a -5,5V ($V_{\text{máx}}$) em um intervalo de $18,4 \mu\text{s}/\text{rampa}$

(t_{rampa}). O sinal temporal da densidade de corrente medido para diferentes temperaturas é mostrado na Figura 43.

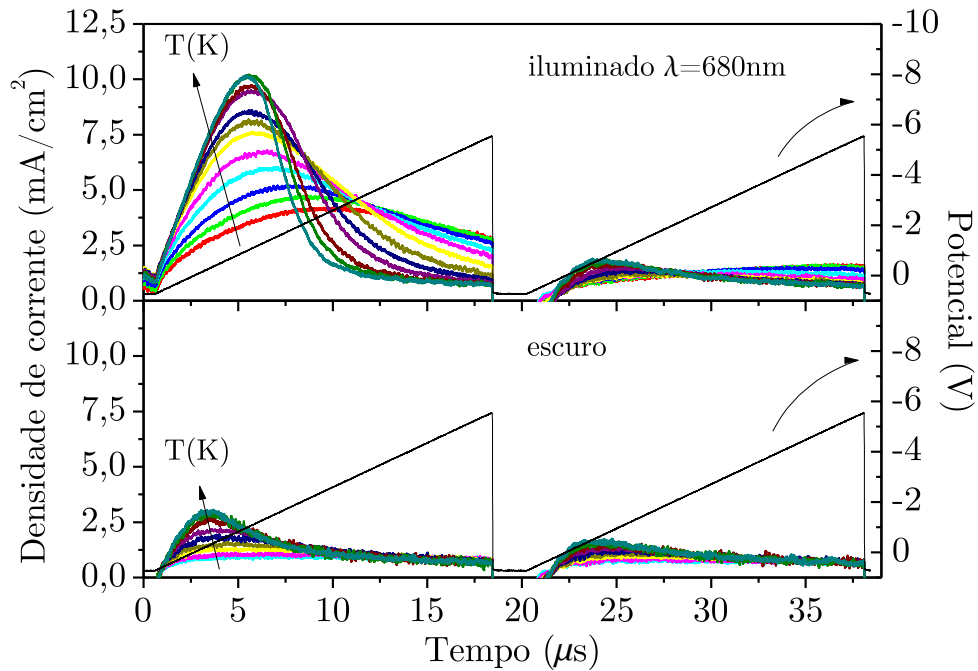


Figura 43 - Medidas de corrente de extração (foto-CELIV) realizadas sob iluminação (parte superior) e no escuro (inferior). Cada curva é representada pela média de 500 medidas.

A Figura 43 é dividida em duas partes, iluminada (parte superior) e no escuro (inferior). A parte iluminada foi utilizada para medida de mobilidade e para o cálculo da densidade de carga fotogerada. A medida no escuro foi realizada para calcular as cargas injetadas ou liberadas de armadilhadas na amostra com o aumento da temperatura.

É importante destacar que existe a contribuição de pelo menos três tipos de processos para geração de corrente no dispositivo utilizando a técnica de foto-CELIV, os principais são: corrente de deslocamento, injeção e fotocorrente.

Após a extração das cargas internas do dispositivo, a densidade de corrente permanece constante no tempo (Figura 43, segunda rampa). Essa corrente constante no tempo é proveniente da variação do campo interno com o tempo, ou seja, corrente de deslocamento, dada por:

$$J_{Desl.} = \epsilon \frac{dE}{dt} \quad (10)$$

Como o campo E varia linearmente com o tempo, a derivada de primeira ordem é uma constante, logo $J_{\text{Desl.}}$ também é uma constante. Nas medidas realizadas no escuro, é possível perceber um aumento na corrente de extração em $t \approx 3\mu\text{s}$, e de maneira menos intensa em $t \approx 23\mu\text{s}$. Tal comportamento pode ter como causa, o valor fixo do offset (B) utilizado em todas as medidas. De acordo com a Figura 41, o valor do V_{OC} varia com a temperatura, logo, mantendo B fixo, a quantidade de carga injetada varia significativamente. Sob iluminação e acima de 250K, todas as cargas são extraídas pela primeira rampa, porém no fim da segunda rampa podemos observar um pequeno aumento da corrente com a temperatura. O aumento da corrente nesta região pode ser atribuído a cargas residuais (armadilhadas) da primeira rampa.

Por fim, quando iluminado, o máximo de extração de cargas para cada temperatura ocorre em tempos diferentes, bem como a largura da distribuição de corrente com o tempo é bastante alterada. O alargamento da distribuição temporal da corrente de extração com a diminuição da temperatura é uma consequência do aumento da dispersividade no transporte dos portadores. Com a diminuição da temperatura, os portadores ficam mais susceptíveis a armadilhas distribuídas no interior do filme, logo, existem portadores que são coletados sem nenhum aprisionamento, outros que ficaram aprisionados por um tempo um pouco maior, e outros que levaram um tempo muito grande para serem coletados. Ou seja, existe uma distribuição muito larga de tempo de extração de portadores. Com o aumento da temperatura, a largura de distribuição de tempos diminui e a variação do tempo médio, que agora pode ser definido, com a temperatura pode ser bem definido.

De acordo com nosso propósito, iremos analisar como a temperatura pode estar influenciando na geração de cargas no dispositivo. Da Figura 43 podemos calcular a densidade de carga fotogerada pela integração da corrente em função do tempo, descontando-se o aumento de carga injetada medida no escuro. A Figura 44 contém as densidades de cargas fotogeradas e injetadas calculadas em função da temperatura.

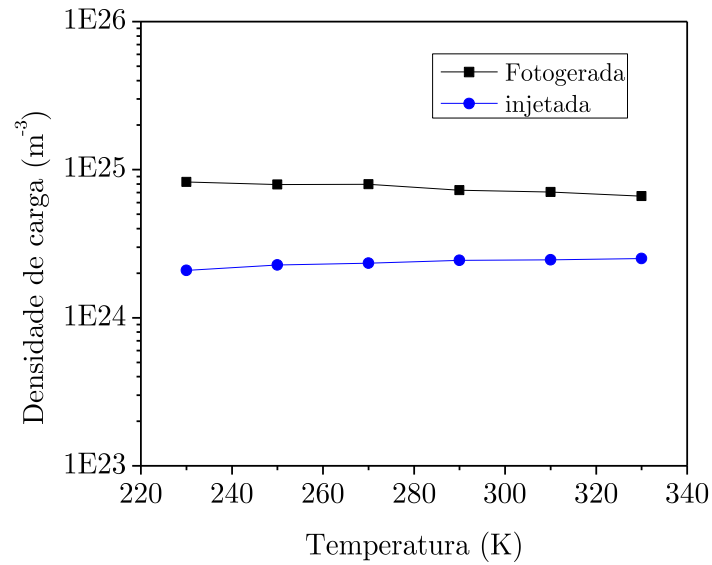


Figura 44 - Densidades de carga calculada a partir da área abaixo da curva de corrente de extração em função do tempo.

Embora possa estar ocorrendo maior geração de cargas com o aumento da temperatura a probabilidade de recombinação também acaba sendo maior, no geral, as densidades de carga não variam significativamente com a temperatura.

Além da temperatura, devemos verificar se há ou não uma dependência temporal da densidade de carga. É possível que haja degradação da amostra levando-se à menor geração de densidade de carga, a um aumento da recombinação e conseqüentemente a uma menor corrente de curto-circuito. Para registrar a possível dependência temporal da densidade de corrente na condição de curto-circuito, manteve-se o dispositivo sob iluminação durante um longo período, Figura 45.

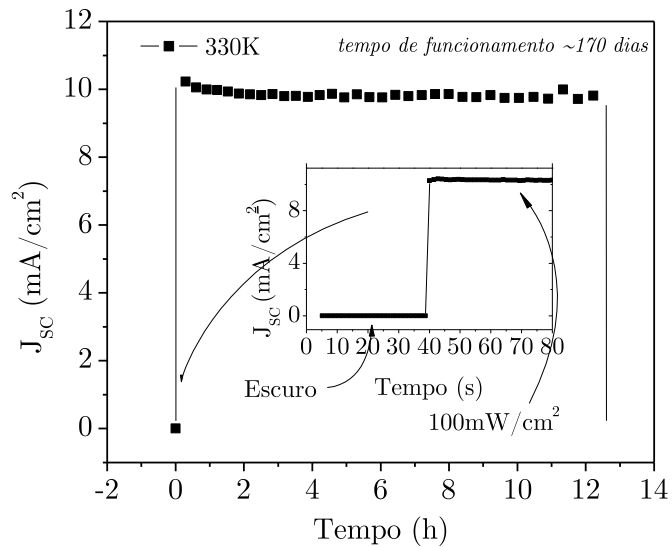


Figura 45 - Medida de J_{sc} realizadas durante aproximadamente 12 horas, os dispositivos possuem uma razoável estabilidade/tempo de vida.

O dispositivo ficou em funcionamento sob iluminação durante um período de aproximadamente 12 horas à temperatura de 330K. Como podemos perceber, J_{sc} manteve-se praticamente constante durante o período de medida indicando que, embora o processo de geração e recombinação entre outros efeitos ocorram em um intervalo de tempo muito pequeno, a densidade de cargas manteve-se constante durante um grande intervalo de tempo. Logo, efeitos de degradação levando a uma redução na geração de cargas são muito pequenos.

Outro fator a ser analisado como possível razão do aumento da J_{sc} é a mobilidade. Através dos resultados da medida de foto-CELIV, foi calculada a mobilidade efetiva para diferentes temperaturas, a partir da equação (7). A curva de mobilidade em função da temperatura é mostrada na Figura 46.

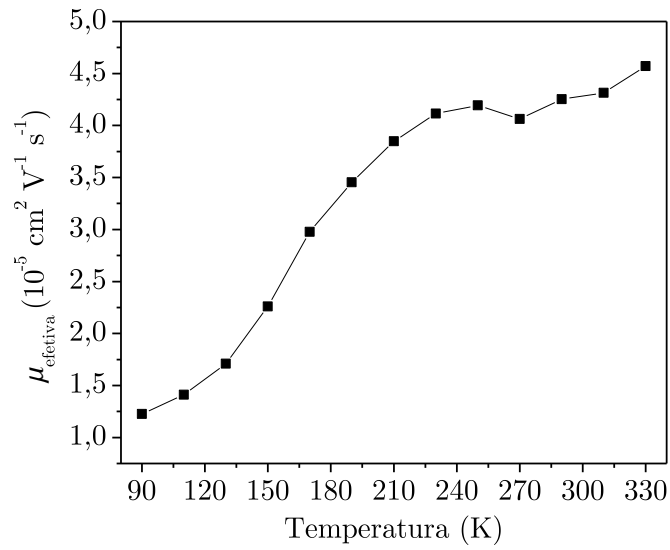


Figura 46 - Medida de mobilidade em função da temperatura.

Como podemos observar, a mobilidade cresce com a temperatura atingindo um valor constante acima da temperatura de 230K. Se compararmos a curva de mobilidade com a de J_{SC} em função da temperatura, Figura 42, podemos perceber que a mobilidade e J_{SC} tem um comportamento muito parecido. Podemos concluir que embora haja vários processos de geração, recombinação, armadilhamento, transporte, injeção, entre outros, ocorrendo simultaneamente na condição de curto circuito, J_{SC} é governada principalmente pela mobilidade dos portadores.

7.2.3 $V < 0V$, ou seja, potencial reverso

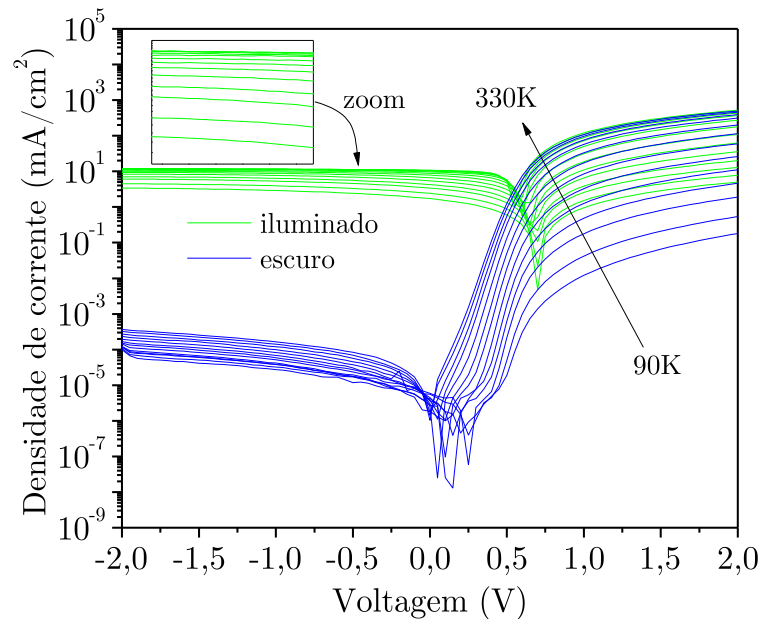


Figura 47 - Medidas de J-V em diferentes temperaturas, iluminado (linhas azuis) e no escuro (linhas verdes).

Sob polarização reversa ($V < 0V$, Figura 47) e sem iluminação, um aumento da corrente é observado, sensível ao aumento da temperatura e ao aumento do potencial elétrico aplicado. Tal comportamento é uma soma dos efeitos de injeção termoiônica e transporte, discutidos na sessão anterior. Quando iluminado, podemos perceber que a densidade de corrente continua tendo um aumento com a temperatura. Porém, este aumento se torna menos significativo à medida que a temperatura aumenta. Como no modo reverso a injeção de buracos é muito pequena, o aumento da densidade de corrente deve estar relacionado ao transporte dos elétrons (no escuro) e foto gerados (sob iluminação). Ou seja, vimos na seção anterior que a mobilidade aumenta até atingir um patamar constante em função da temperatura, logo mesmo no modo reverso e sob variação de campo, o limitador da densidade de corrente também devem ser a mobilidade e a densidade de portadores.

É possível notar também que para baixas temperaturas (iluminado) existe uma dependência maior da densidade de corrente em função do potencial aplicado, porém fracamente dependente para temperaturas mais elevadas. Possivelmente em baixas temperaturas as cargas são mais susceptíveis ao aprisionamento por armadilhas, e a probabilidade de liberação ser maior à medida que o campo aumenta. Quando a

temperatura aumenta, as cargas podem se mover com maior facilidade, porém existe um limite na qual as cargas não respondem mais ao campo.

7.2.4 $V > 0V$, ou seja, potencial direto

De acordo com a Figura 47, é possível notar que a razão da densidade de corrente sob iluminação, pela densidade de corrente no escuro, diminui com o aumento da temperatura. Quando a temperatura é muito baixa, a injeção é muito pequena e a densidade de corrente fotogerada é a dominante. Com o aumento da temperatura, a densidade de corrente fotogerada cresce até atingir um patamar aproximadamente constante, enquanto a injeção continua aumentando. Próximo à temperatura ambiente, a corrente de injeção passa a ser da mesma ordem ou até maior do que a fotogerada, a partir deste momento, a densidade de corrente é governada pela injeção.

8 Conclusão

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV) têm apresentado grande potencial para geração de energia elétrica limpa e renovável. Embora a eficiência de tais dispositivos ainda seja baixa, esta classe de células solares possui grandes vantagens com relação às de silício – mais utilizadas atualmente. Por se tratar de uma tecnologia recente e promissora, pesquisas nesta área vêm crescendo a cada ano. Estudos mostram que, em poucos anos, grande parte dos painéis fotovoltaicos fabricados serão à base de materiais orgânicos. Essas previsões levam em conta o crescente desenvolvimento da área, o baixo custo de fabricação desta classe de dispositivos e a possibilidade de serem fabricados em películas flexíveis, aumentando assim a possibilidade de aplicação das OPVs.

Através deste trabalho, foi possível adquirir para o Grupo de Polímeros Bernhard Gross um grande conhecimento na área de dispositivos orgânicos fotovoltaicos (OPVs). Podemos ressaltar a importância no domínio do processamento, na caracterização e na investigação dos principais fatores que governam o funcionamento dos dispositivos. Os dispositivos construídos neste trabalho apresentaram eficiência muito próxima às encontradas na literatura atualmente. Além disso, através do conhecimento adquirido, poderemos contribuir para a construção de dispositivos com eficiência ainda maior em trabalhos futuros.

Foi observado que uma escolha errônea dos contatos, pode ser extremamente prejudicial para a boa performance do dispositivo. Logo, ao construir um dispositivo utilizando-se de novos materiais, onde as características ainda são desconhecidas, é de extrema importância um estudo envolvendo os contatos, para que a perda, principalmente por efeitos resistivos, seja minimizada. A arquitetura que apresentou maior eficiência de conversão foi de ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al.

A espessura da camada ativa é outro parâmetro importante que pode ser ajustado de forma que o rendimento do dispositivo seja maximizado. Foi mostrado que as perdas por efeito resistivo e por recombinação de cargas, com o aumento da espessura da camada ativa, são pequenas. O aumento da eficiência com o aumento da

espessura da camada ativa mostrou forte correlação com o número de fótons absorvidos. Em nossos estudos, a espessura ideal foi de aproximadamente 300nm.

O tratamento térmico é outro fator que pode alterar significativamente a morfologia e a cristalinidade da camada ativa. Foi mostrado que o tratamento pode ser favorável ou prejudicial à performance do dispositivo. Portanto, um estudo detalhado nesse sentido indica o valor de temperatura no qual a camada ativa deve ser tratada. Para nosso dispositivo essa temperatura ficou em torno de 140°C.

Através da caracterização dos dispositivos a temperaturas entre 90 e 330K, foram identificados os principais fenômenos que ocorre em cada regime da curva J-V, no escuro e sob iluminação. Foi constatado que a mobilidade é um dos principais fatores que governa a corrente de curto-circuito (J_{SC}) mediante a variação da temperatura.

Podemos concluir que, para obter OPVs (baseados na heterojunção de volume) com eficiência ainda maior em trabalhos futuros, é necessário que o mesmo possua características como:

- ❖ Maior diferença energética entre o HOMO do doador e o LUMO do aceitador, resultando em valores maiores de V_{OC} ;
- ❖ Busca por contatos injetores com propriedades ainda mais favoráveis para o bom funcionamento do dispositivo;
- ❖ Polímeros semicondutores com *gap* pequeno, para que o mesmo possa aproveitar uma maior parte do espectro solar;
- ❖ Materiais com mobilidade mais alta possível.

Para finalizar, podemos afirmar que esse trabalho contribuiu com informações originais sobre o desempenho de células fotovoltaicas a base de P3HT:PCBM, que é um dos elementos mais estudados para células solares orgânicas. Porém, sua contribuição maior foi a de desenvolver junto ao Grupo de Polímeros Bernhard Gross uma infraestrutura laboratorial que permite a fabricação de dispositivos fotovoltaicos orgânicos competitivos com aqueles fabricados nos melhores laboratórios do exterior. Com isso, abriu perspectivas a novos trabalhos que investiguem com eficácia a aplicação de novos polímeros eletrônicos como camadas ativas em células solares.

REFERÊNCIAS

- 1 **Meteonorm**, 2011. Disponível em: <http://www.meteonorm.com/pages/en/downloads/maps.php>. Acesso em: 14 Maio 2011.
- 2 Agência Nacional de Energia Eletrica (Brasil). **Atlas de energia elétrica do Brasil**. 3. ed. Brasília: ANEEL, 2008.
- 3 LENARDIC, D. PVResources, 2001-2011. Disponível em: <http://www.pvresources.com/en/top50pv.php>. Acesso em: 12 Junho 2011.
- 4 SARICIFTCI, N. S.; NEUGEBAUER, H.; GUNES, S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells, v. 107, n. 4, p. 1324-1338, Nov. 2007.
- 5 MOLITON, A.; NUNZI, J. M. How to model the behaviour of organic photovoltaic cells. **Polymer International**, v. 55, n. 6, p. 583-600, Mar. 2006. doi: 10.1002/pi.2038.
- 6 NUNZI, J. M. Organic photovoltaic materials and devices. **Comptes Rendus Physique**, v. 3, n. 4, p. 523-542, May 2002. doi:10.1016/S1631-0705(02)01335-X.
- 7 **NREL - National renewable energy laboratory**, 2011. Disponível em: <http://www.nrel.gov/>. Acesso em: 14 Maio 2011.
- 8 **Konarka**, 2011. Disponível em: <http://www.konarka.com/index.php/company/our-history/>. Acesso em: 14 Maio 2011.
- 9 HEEGER, A. J. Nobel lecture: Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. **Reviews of Modern Physics**, v. 73, n. 7, p. 681-700, Sept. 2001. doi:10.1103/RevModPhys.73.681.
- 10 ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química**. 3. ed. Porto Alegre-RS: Artmed, 2006.

- 11 CANESTRARO, C. D. Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos. 2010. 193p. Tese (Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- 12 BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 10, p. 309-315, Oct. 1985. doi:10.1021/ar00118a005.
- 13 DE SOUZA, C. E. Z. **Análise fotocondutiva de estruturas fotovoltaicas baseadas em TiO₂ e poli(3-hexiltiofeno)**. 2009. 83p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- 14 SPANGGAARD, H.; KREBS, F. C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 83, n. 2-3, p. 125-146, June 2004.
- 15 VALLÊRA, A. M. Meio século de história fotovoltaica. **Gazeta da Física**, p. 10-15, 2006.
- 16 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, Aug. 1993.
- 17 YU, G.; HEEGER, A. J. Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions. **Journal of Applied Physics**, v. 78, n. 7, p. 4510-4515, June 1995. doi:10.1063/1.359792.
- 18 KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- 19 SARICIFTCI, N. S.; HOPPE, H. Organic solar cells: An overview. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 7, p. 1924-1945, 2004.
- 20 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, May 2010.
- 21 SANTOS, L. F. **Estudos de processos de transporte em dispositivos poliméricos emissores de luz**. 2003. 202p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

- 22 BESBES, S. et al. Effect of surface treatment and functionalization on the ITO properties for OLEDs. **Materials Science and Engineering**, v. 26, n. 2-3, p. 505–510, Mar. 2006. doi:10.1016/j.msec.2005.10.078.
- 23 JUSKA, G.; ARLAUSKAS, K.; VILIUNAS, M. Extraction current transients: new method of study of charge transport in microcrystalline silicon. **Physical Review Letters**, v. 84, n. 21, p. 4946-4949, May 2000.
- 24 SAMPAIO, M. F. B. **Montagem da técnica Photo-CELIV para obtenção de parâmetros de condução em filmes finos de polímeros eletrônicos**. 2011. 103p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- 25 KIM, Y. et al. Effects of thickness and thermal annealing of the PEDOT:PSS layer on the performance of polymer solar cells. **Organic Electronics**, v. 10, n. 1, p. 205–209, Oct. 2009.
- 26 BROWN, T. M. et al. Built-in field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly(3,4-ethylene dioxythiophene) hole injection layer.... **Applied physics letters**, v. 75, n. 12, p. 1679-1681, Sept. 1999.
- 27 ARMSTRONG, N. R. et al. Interface modification of ITO thin films: organic photovoltaic cells. **Thin Solid Films**, v. 445, n. 2, p. 342–352, Dec. 2003.
- 28 MIHAILETCHI, V. D. et al. Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 10, p. 6849-6854, Nov. 2003.
- 29 KIM, G.-H.; SONG, H.-K.; KIM, J. Y. The effect of introducing a buffer layer to polymer solar cells on cell efficiency. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 95, n. 4, p. 1119–1122, Dec. 2010.
- 30 CRISPIN, X. et al. Conductivity, morphology, interfacial chemistry, and stability of poly(3,4-ethylene dioxythiophene)–poly(styrene sulfonate): A photoelectron spectroscopy study. **Journal of Polymer Science**, v. 41, n. 21, p. 2561–2583, Dec. 2003.
- 31 BRABEC, C. J. et al. Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 11, n. 5, p. 374–380, Oct. 2001.

- 32 BRABEC, C. J. et al. The influence of materials work function on the open circuit voltage of plastic solar cells. **Thin Solid Films**, v. 403-404, n. 1, p. 368-372, 2002.
- 33 MIHAILETCHI, V. D. **Device physics of organic bulk heterojunction solar cells**. 2005. Ph. D. Thesis (Physics) - University of Groningen, 2005.
- 34 AL-IBRAHIM, M. et al. Effects of solvent and annealing on the improved performance of solar cells based on poly(3-hexylthiophene): Fullerene. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 20, p. 201120-1 - 201120-3, May 2005.
- 35 QUILES, M. C. et al. Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends. **Nature materials**, v. 7, n. 2, p. 158-164, Feb. 2008.
- 36 MONESTIER, F.; SIMON, J.-J.; DEFRANOUX, C. Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT:PCBM blend. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 5, p. 405-410, Dec. 2006.
- 37 KIM, J. Y.; KIM, S. H.; HEEGER, A. J. New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer. **Advanced Materials**, v. 18, n. 5, p. 572-576, Mar. 2006.
- 38 NAM, Y. M.; HUH, J.; JO, W. H. Optimization of thickness and morphology of active layer for high performance of bulk-heterojunction organic solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 94, n. 6, p. 1118-1124, Mar. 2010.
- 39 KIM, M.-S.; KIM, B.-G.; KIM, J. Effective variables to control the fill factor of organic photovoltaic cells. **Applied Materials & Interfaces**, v. 1, n. 6, p. 1264-1269, May 2009.
- 40 LI, G. et al. Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene). **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, p. 043704-1 - 043704-5, Aug. 2005.
- 41 BEAL, R. M. et al. The molecular structure of polymer-fullerene composite solar cells and its influence on device performance. **Macromolecules**, v. 43, n. 5, p. 2343-2348, Dec. 2010.

- 42 MIHAILETCHI, V. D.; , L. J. A. K.; , J. C. H. Photocurrent generation in polymer-fullerene bulk heterojunctions. **Physical Review Letters**, v. 93, n. 21, p. 216601-1 - 216601-4, Nov. 2004. doi: 10.1103/PhysRevLett.93.216601.
- 43 SOKEL, R.; HUGHES, R. C. Numerical analysis of transient photoconductivity in insulators. **Journal of Applied Physics**, v. 53, n. 11, p. 7414-7424, Nov. 1982.
- 44 GOODMAN, A. M.; ROSE, A. Double extraction of uniformly generated electron-hole pairs from insulators with noninjecting contacts. **Journal of Applied Physics**, v. 42, n. 7, p. 2823-2830, June 1971.