



Utilização do polímero poli (N-vinilcarbazol)-PVK para aplicações fotovoltaicas

Autor: Daniel A. Prado, Tais A.A.G. Moreira, Shirley Possidonio and Roberto Onmori

Dept. of Electronics Systems Engineering, Polytechnic School, USP.
Av. Profº Luciano Gualberto, tr03 no 158 CEP 05508-970, São Paulo, SP, Brazil.

São Paulo, 05 de novembro de 2007.

Abstract

O objetivo do trabalho foi demonstrar que o polivinil carbazol (PVK) dopado com Percloroeto de Lítio pode converter energia luminosa em energia elétrica. Para isso foi construída uma célula solar (estrutura de vidro/ITO/a-Si:H (p)/polímero PVK/ μ -Si:H (n)/Al) tendo o PVK como camada ativa. O estudo proposto, dessa maneira, teve como finalidade pesquisar, desenvolver, fabricar e caracterizar esse dispositivo, analisando suas características elétricas e ópticas, sua eficiência de conversão (rendimento) e outros fatores relacionados ao seu desempenho e do processo de fabricação.

Palavras Chaves: PVK, polivinilcarbazol, célula solar, efeito fotovoltaico.

1. Introdução

O Sol fornece anualmente 10.000 vezes o consumo mundial nesse período, e é uma das alternativas energéticas mais promissoras. Com isso, deduzimos que devemos aproveitar ao máximo essa energia em abundância. As principais características da radiação Solar são:

- Intensidade;
- Distribuição espectral;
- Distribuição angular.

Células solares são dispositivo fotovoltaico que converte a energia da luz incidente em energia elétrica. Atualmente as células fotovoltaicas que temos no mercado são inorgânicas e constituídas a partir de:

- Silício monocristalino;
- Silício policristalinos;
- Silício amorfo.

Os polímeros, em especial o poli(N-vinilcarbazol) -PVK é obtido a partir da síntese do monômero N-vinilcarbazol em conjunto com 2 iniciadores BPO e TEMPO, e dopado com Percloroeto de Lítio, onde obtém-se uma massa molecular de 50.000 g/mol. O material resultante é um termoplástico transparente, com ótima estabilidade térmica e química, que desde sua descoberta vem sendo muito utilizado, por suas boas características: Temperatura de transição de vítrea (T_g) 189°C (não se decompõe antes de 300°C); Elevado índice de refração (1,69); Solúvel em solventes comuns (Benzeno, Tolueno ou Clorofórmio); e Torna-se eletricamente condutor sob exposição à incidência de luz.

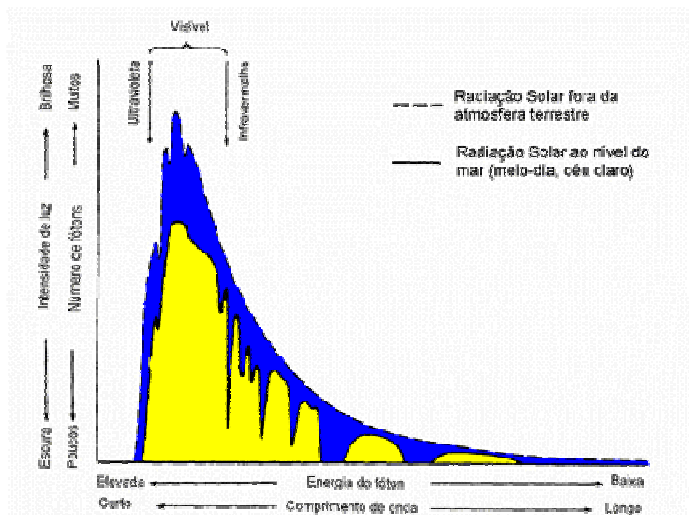


Figura 1 – Distribuição espectral da radiação solar

2. Conceitos Teóricos

As propriedades elétricas e ópticas de um sólido cristalino, tais como a condutividade e a absorção óptica, estão diretamente ligadas à sua estrutura de bandas de energia. Uma rede cristalina é um arranjo periódico de átomos, descrita matematicamente na forma da rede de Bravais e de uma base (Teoria do Método $k.p$ e Massa Efetiva); onde cada base pode ser formada por um ou mais átomos, onde cada qual gera um pico na distribuição do potencial da rede.

Quando dois semicondutores de “gaps” diferentes são sobrepostos (formando uma heterojunção – Figura 2), a diferença em energia entre os “gaps” divide-se entre abanda de condução (ΔE_c) e a banda de valência (ΔE_v).

Gera-se desse modo, uma descontinuidade nos extremos das bandas na interface entre os dois materiais, e um perfil de energia potencial, tanto para elétrons (na BC) quanto para lacunas (na BV) têm a forma de degrau.

Se os materiais são dispostos alternadamente, é possível construir-se um perfil de potencial tipo poço, dependendo do “gap” do material intercalado, formando assim uma heteroestrutura.

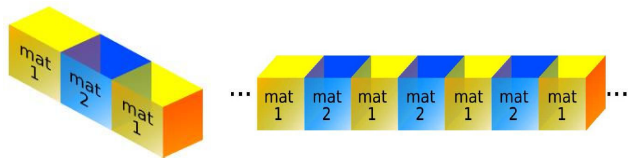


Figura 2 – Heteroestrutura

Para aplicação de heteroestruturas em fotodetectores o ideal é que o material apresente um “gap” indireto, ou seja, topo da BC e fundo da BV.

O “gap” é definido pela composição química que possibilita sintonizar sua energia entre o maior e menor valor de “gap” dos materiais que constituem sua liga.

2.2 Parâmetros básicos de uma célula solar

As células solares produzem uma corrente proporcional à radiação incidente (IL); conforme o circuito elétrico equivalente e o corte transversal expostos nas figuras 3 e 4, onde a Fonte de Corrente representa a fotoconversão de energia, o diodo PIN representa as junções entre

os materiais, R_{SH} representa as resistências entre os materiais, R_s representa o efeito das fugas de borda, ocorridas na superfície do dispositivo e R_c é a carga propriamente dita.

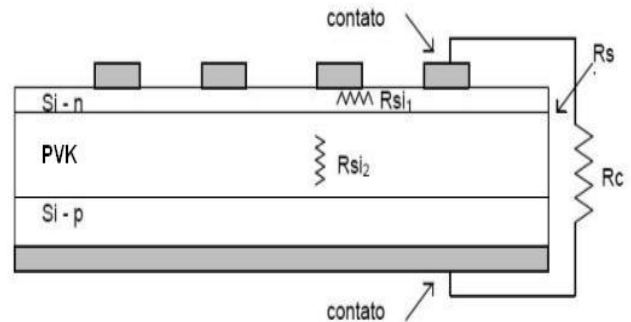


Figura 3 – Corte transversal de uma célula solar – Junção PIN

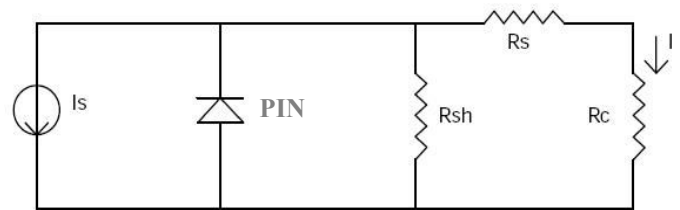
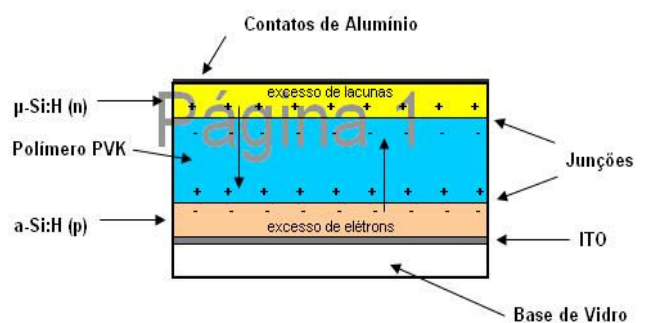


Figura 4 – Circuito equivalente de uma célula solar

2.3 Junções PIN (P + Intrínseco + N)

As junções entre os diferentes materiais separam os potenciais entre os pólos através de campos elétricos opostos, com a incidência e luz pela base de vidro direto no material polimérico, e assim acaba por gerar pares de eletro-lacunas, criando assim um campo elétrico intrínseco que passa a conduzir, ou seja, converte a energia luminosa em energia elétrica; conforme Figura 5.



3. Processos de Fabricação

O dispositivo foi construído a partir de uma estrutura capaz de fornecer a sustentação mecânica (base de vidro) contendo uma camada transparente e eletricamente condutora de óxido de estanho dopado de índio (ITO), conforme ilustrado na Figura 6.

A primeira etapa foi a deposição de uma camada de material inorgânico de silício amorfo hidrogenado dopado com boro ($a\text{-Si:H}$ tipo p), sobre o óxido condutor através de um reator pelo método de descarga luminosa PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition). Este reator é composto por uma câmara de deposição, sistema de controle de entrada de gases (MFM – mass flow meters), sistema de vácuo (limpeza $\sim 10^{-6}$ torr e processo ~ 10 mtorr) com bombas rotativas e turbomoleculares e controle de temperatura do substrato. A deposição se dá a partir da fase gasosa onde as moléculas dos gases utilizados (SiH_4 – silana, PH_3 – fosfina/ B_2H_6 - Boro, H_2 – Hidrogênio) são quebrados por um plasma de radiofrequência e o material sólido resultante se deposita sobre o substrato (vidro, ITO, polímero, metal, etc.), o processo foi realizado à uma temperatura de 200°C ; essa camada foi obtida com uma espessura de 20 nm e será responsável pela coleta dos elétrons gerados no polímero.

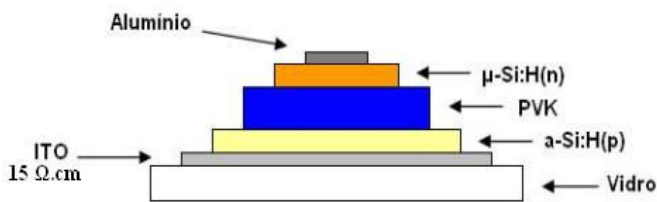


Figura 6 – Estrutura do dispositivo fabricado

A segunda etapa foi depositar o polímero PVK sintetizado, previamente preparado em solução líquida, através do método “casting” com uma rotação de 2000 rpm em temperatura ambiente exposto à um tempo de 30s, obtendo-se uma espessura de $1,6\ \mu\text{m}$, formando uma fina camada sobre o silício amorfo.

A terceira etapa foi depositar sobre a camada do polímero, um material de silício microcristalino dopado com fósforo ($\mu\text{-Si:H}$ tipo n), através de PECVD à uma temperatura de 100°C , onde

obteve-se uma espessura de 50nm, responsável pela coleta das lacunas produzidas no material polimérico.

Finalmente uma camada de alumínio evaporada através da metalização foi depositada sobre a camada de silício microcristalina $\mu\text{-Si:H}$ (n) integrando o contato e formando assim a célula solar de estrutura vidro/ITO/ $a\text{-Si:H}$ (p)/polímero/ $\mu\text{-Si:H}$ (n)/Al. Na figura 7 podemos observar as fotos do dispositivo fabricado.

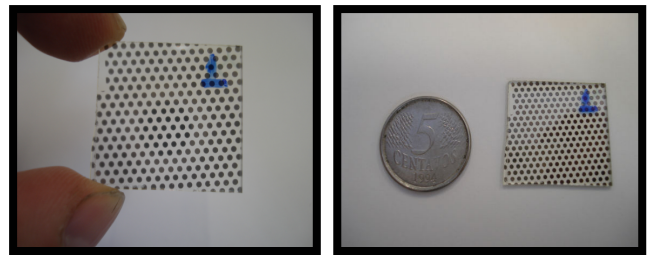


Figura 7 – Fotos do dispositivo

4. Caracterização elétrica

Para a caracterização elétrica do dispositivo foi utilizado o instrumento de medição HP 4145 – SEMICONDUCTOR PARAMETER ANALYSER, para analisar e graficar os principais parâmetros. A amostra foi exposta à varias condições de iluminação para extrair diferentes curvas e assim estudar seu comportamento; a lâmpada usada para a incidência de luz foi do tipo incandescente ELH 300W controlada por meio de um variac. A partir disso, curvas $I \times V$ características foram obtidas; o esquema de montagem para as medidas pode ser visto na Figura 7. A potência incidente na amostra foi determinada através de uma célula padrão de silício calibrada, fornecida pelo LME da Escola Politécnica da USP.

Durante a caracterização da célula fotovoltaica foi necessário fazer medidas de resposta espectral, que em resumo medem em qual comprimento de onda o efeito fotovoltaico é mais eficiente.

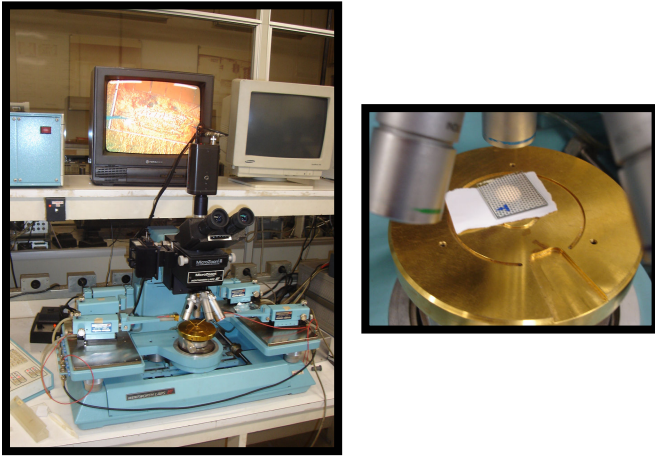


Figura 7 – Caracterização do dispositivo

Para isso, foi usado o método da corrente de curto circuito, ou seja, mede-se a corrente de curto circuito para cada comprimento de onda incidente.

Após a caracterização constatou-se que o dispositivo apresentou um rendimento de 1,43% da energia absorvida para a energia fotogerada.

5. Conclusões

A estrutura em questão apresentou facilidade na sua fabricação; entretanto com base nos estudos apresentados concluímos que o material polimérico PVK dopado com Percloro de Lítio não apresentou conversão de energia luminosa em energia elétrica satisfatória, apresentando baixa condutividade pelas próprias características intrínsecas do material, e também pelo fato durante a deposição da camada de silício microcristalino dopado com fósforo ($\mu\text{-Si:H}$ tipo n), através de PECVD sobre o material polimérico na terceira etapa de fabricação, onde o plasma acabou degradando o material polimérico alterando ainda mais a estrutura e os resultados de rendimento na fotoconversão.

Entretanto como o presente trabalho teve fins de pesquisa a idéia foi desenvolver uma célula com um material diferenciado, através de uma estrutura simples, de fácil controle no processo e baixo custo operacional. Ressaltando ainda a possibilidade de conhecer novas estruturas capazes de aproveitar o efeito fotovoltaico do material polimérico como camada ativa na

conversão de energia elétrica. Assim sociedade ganha mais uma opção, principalmente à título de conhecimento, e que pode sempre ser implementado no futuro.

6. Referências

- [1] PALZ, W. "Solar electricity economic approach to solar energy", Paris, UNESCO, 1978, p.191.
- [2] EINSTEIN, A., Am.J. Phys., **33(5)**, 1965
- [3] FONSECA, F.J., Dissertação de Mestrado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1985.
- [4] WOLF, M. "Historical development of solar cells", 25th, Power Sources Symp., 1975.
- [5] ANDADRE, A.M., et al., Syntehtic Metals, **102**,1004,1999.
- [6] WOHRLE,D.& MEISSNER D., Advancend Materials,**3**,129,1991.
- [7] HEEGER, A.J. et al., Nature, **357**,477,1992.
- [8] MATTOSO, L.H., Química Nova, **19**,388,1996.
- [9] YEPIFANOV, G., "Physical principles of microelectronics", Moscow, Mir Publishers, 1974, cap.7, p. 189.
- [10] MacDIARMID, A.G, et al., of Polymer Science:Part A: Polymer Chemistry, **32**,2174, 1994.
- [11] PIERCE, J.F., "Dispositivos de junção semicondutores", São Paulo, Editora da USP, 1972, cap.1.
- [12] SHIVE, J.N., "A física da eletrônica do estado sólido, São Paulo, Editora Edgard Blucher, 1972.
- [13] CHOPRA, K.L.& DAS, S.R., "Thim film solar cell", New York, Plenum Press, 1983, cap.3, p. 92-94.
- [14] RHODERICK, E.H., "Metal- Semiconductor contacts", Oxford, Clarendon Press, 1978, cap.2.