



**Agatha Matsumoto**

**“Desenvolvimento de Células Fotovoltaicas Orgânicas e Flexíveis”**

Campinas  
2013





**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
Desenvolvimento de Processos Químicos

**Agatha Matsumoto**

**“Desenvolvimento de Células Fotovoltaicas Orgânicas e Flexíveis”**

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Co-Orientador: Dr. Fernando Ely

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química, na área de Desenvolvimento de Processos Químicos.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA  
AGATHA MATSUMOTO E ORIENTADA PELO PROF. DR. RUBENS MACIEL FILHO

Assinatura do Orientador

Campinas  
Fevereiro, 2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

M429d Matsumoto, Agatha  
Desenvolvimento de células fotovoltaicas orgânicas e flexíveis / Agatha Matsumoto. --Campinas, SP: [s.n.], 2013.

Orientador: Rubens Maciel Filho  
Coorientador: Fernando Ely.  
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Células solares. 2. Geração de energia fotovoltaica. 3. Polímeros condutores. 4. Condutores orgânicos. I. Maciel Filho, Rubens, 1958-. II. Ely, Fernando. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Development of flexible photovoltaic organic solar cells

Palavras-chave em Inglês: Solar cell, Photovoltaic power generation, Conducting polymers, Organic conductors

Área de concentração: Departamento de Processos Químicos

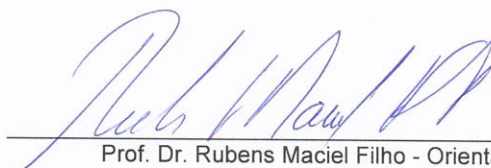
Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora: Jorge Vicente Lopez da Silva, Júlio Roberto Bartoli

Data da defesa: 18-02-2013

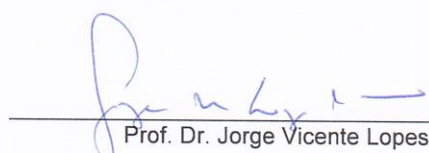
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Agatha Matsumoto e aprovada em  
18 de fevereiro de 2013 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



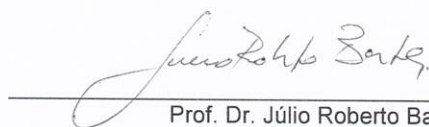
---

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador



---

Prof. Dr. Jorge Vicente Lopes da Silva



---

Prof. Dr. Júlio Roberto Bartoli

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus pela linda oportunidade e aprendizado que recebi durante o período de mestrado.

Ao meu noivo Jefferson Otaviano pelo apoio, ajuda imediata, paciência e acima de tudo pelo amor e incentivo que me proporciona todos os dias. Te amo.

Aos meus pais, pela educação, amor e confiança de que eu seria capaz de cumprir mais essa etapa de minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rubens Maciel Filho pelo maravilhoso acolhimento em seu grupo de alunos, pelos conselhos sempre atilados e pela confiança aplicada neste estudo. Juntamente a faculdade de engenharia química da UNICAMP e ao Departamento de Processos Químicos, o meu muito obrigada.

Ao meu co-orientador Dr. Fernando Ely, por ter apostado em mim desde a iniciação científica, pelos ensinamentos recebidos ao longo dos nossos, até o momento, seis anos de parceria, sempre com muita determinação e amor pela pesquisa. Obrigada, sempre!!

Ao Marcelo Rasteiro pelas boas e inteligentes dicas, além do apoio de sempre!

Minha amiga, Michele Odnicki, pelo carinho, ajuda e por me socorrer tantas vezes nos momentos de aflição.

As queridas Iraci e Valdirene, muito obrigada pela força, pelo sempre sim quando me faltava o ar e por todo conhecimento que me passaram ao decorrer deste estudo.

Fernando Fuzinato e Anderson Vedoveto, pela ajuda nos estudos e transferência de conhecimento.

Elaine Von Zuben, muito obrigada pelo serviço prestado.

Thiago Cipriano pela “força de mestrado” e pela disposição e ajuda com as análises de MEV.

A Maria Ingrid Rocha Barbosa, pelas inteligentes sugestões e correções.

A Talita Mazon juntamente com o Instituto de Química de Araraquara na Universidade Estadual Paulista (UNESP), pelas análises de raio X (DRX).

Ao NAMITEC e Cnpq - FINEP, pela bolsa de estudo.

---

Agradeço também a Universidade de Windsor do Canadá e Universidade de Santa Catarina, pela parceria com os materiais TAPCu-52 e NPEOXA, respectivamente, para aplicação nos dispositivos FV construídos no trabalho.

Finalizo agradecendo a todos que fizeram parte dessa caminhada e conquista, pela ajuda e incentivo que recebi de cada um. OBRIGADA!

**Dedico minha dissertação aos meus queridos e amados pais Regina e Carlos, que tanto acreditaram em mim, me apoiaram e investiram desde minha infância confiança, carinho, respeito e muito amor.**

**Obrigada, sempre!**

**Amo vocês.**

---

## RESUMO

Células fotovoltaicas orgânicas (OPVs) tem sido foco de intensa pesquisa devido ao seu potencial de baixo custo de produção e pela típica característica de serem flexíveis. Apesar de tais vantagens, estes dispositivos ainda têm baixa eficiência quântica (PCE). Este trabalho explora o desenvolvimento de processos de fabricação reprodutíveis e o uso de novos materiais em estruturas de dispositivo fotovoltaico. Inicialmente foram construídos dispositivos padrão seguindo a estrutura de ITO/ PEDOT VpAl/ P3HT:PCBM/ Al, que corresponde a estrutura OPV mais estudada, até hoje, e que conduz a altas eficiências de fotoconversão. Foram ajustados todos os parâmetros físico-químicos para se obter as soluções mais estáveis possíveis e camadas funcionais uniformes do dispositivo padrão. Diversas modificações, neste dispositivo padrão, foram introduzidas para incrementar a eficiência quântica originalmente obtida. Primeiramente, foi testada a aplicação de PEDOT condutor e nanopartículas (NP) de ZnO como camada *buffer* em substituição ao PEDOT VpAl. Posteriormente, o composto líquido-cristalino TAPCu-52 foi introduzido como material do tipo-P na camada ativa, em substituição ao polímero P3HT. Cristais líquidos também foram estudados como aditivos funcionais na camada ativa para aumentar a mobilidade dos portadores de carga e facilitar a separação do par elétron-buraco fotogerado. Por fim, buscando tornar o dispositivo completamente flexível foi realizada a substituição do eletrodo transparente de ITO por uma camada de PEDOT condutor, obtida pelo método de spray manual e ultrasônico. As caracterizações elétricas e morfológicas das células OPV, mostraram que todas as modificações feitas levaram a resultados positivos em relação aos dispositivos padrão fabricados.

---

## ABSTRACT

Organic photovoltaics (OPVs) have been the focus of research due its flexible characteristics and low cost of production. Despite such advantages these devices still have low quantum efficiency (PCE), which is an obstacle for commercialization. This work explores reliable fabrication processes and new materials for OPV structures. For comparison, we fabricated standard devices having the well studied structure ITO/ PEDOT VpAl/ P3HT:PCBM/ Al which can lead to high fotoconversion efficiencies. Physical and chemical parameters were modified to achieve stable solutions and uniform functional layers. Several modifications in this standard device were introduced in order to increase the original PCE obtained. Firstly, conductive PEDOT and ZnO nanoparticles layers were added in replacement of the PEDOT VpAl as *buffer*. Afterwards, the liquid-crystalline compound TAPCu-52 was studied as p-type material in the active layer to substitute the P3HT polymer. Liquid crystals were also investigated as functional additives to increase the charge carrier mobility and electron-hole separation. Finally, ITO was changed by a conductive PEDOT layer deposited by handheld and ultrasonic spray as transparent anode in order to have a more flexible device. In general, the electrical and morphological characterizations indicated that all studied modifications had positive effect on the PCE of the manufactured OPV devices.

---

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
1.1. Energias Renováveis .....	1
1.2. Energia solar fotovoltaica .....	3
1.2.1. Fotovoltaicos de 1ª geração (inorgânicos) .....	6
1.2.2. Fotovoltaicos de 2ª geração (inorgânicos) .....	6
1.2.3. Fotovoltaicos de 3ª geração (orgânicos) .....	7
1.2.3.1. Semicondutores orgânicos .....	11
1.2.3.2. Heterojunção <i>bulk</i> (distribuída) .....	11
1.2.4. Caracterização fotovoltaica.....	13
1.3. Organização do trabalho .....	16
2. Revisão bibliográfica .....	18
2.1. Morfologia camada ativa .....	18
2.2. Materiais da camada <i>buffer</i> .....	21
2.3. Substituição do eletrodo transparente ITO.....	23
3. Objetivo geral .....	24
4. Materiais e Métodos .....	25
4.1. Materiais.....	25
4.1.1. Síntese de nanopartículas de ZnO .....	26
4.2. Métodos .....	26
4.2.1. Gravação do anodo (ITO) .....	26
4.2.2. Deposição das camadas das células OPV .....	28
4.2.3. Obtenção de filmes de PEDOT condutor para substituição do ITO .....	30
4.3. Métodos de análise .....	31
4.4. Caracterização elétrica de células fotovoltaicas.....	33
5. Resultados e Discussões .....	35

---

5.2.	Limpeza, fotolitografia e corrosão .....	36
5.3.	Ajuste de parâmetros experimentais para célula solar fotovoltaica de heterojunção <i>bulk</i> P3HT: PC <sub>70</sub> BM .....	37
5.4.1.	Uso de nanopartículas de ZnO e PEDOT condutor como <i>buffer</i> para maximizar a coleta de portadores de cargas positivas .....	53
5.6.	Célula fotovoltaica flexível .....	61
5.7.	Introdução de novos materiais semicondutores na camada ativa em estrutura de heterojunção <i>bulk</i> (distribuída) .....	64
5.7.1.	Aplicação TAPCu-52 como material tipo P .....	64
5.7.2.	Aplicação NPEOXA como aditivo na heterojunção <i>bulk</i> (P3HT: PC <sub>70</sub> BM) ....	72
5.8.	Substituição do ITO por PEDOT: PSS condutor como por spray .....	79
5.8.1.	Spray manual X Spray ultrassônico .....	81
	Conclusões .....	87
	Sugestões para Trabalhos Futuros .....	89
	Referências Bibliográficas .....	90
	Apêndice A - Simulador Solar .....	99
	Apêndice B - Cálculos resistências .....	102
	Apêndice C - Publicações que englobam o tema da dissertação .....	106

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: Variação da radiação solar no Brasil (EPE, 2007).....	4
FIGURA 2: Espectro da irradiância solar acima da atmosfera e na superfície terrestre (A) e ilustração da definição de massa de ar (A.M.) (B) – (figura adaptada de PAGLIARO, PALMISANO E CIRIMINNA 2008).....	4
FIGURA 3: Diagrama de banda de energia típico de semicondutor (à esquerda) e isolante (à direita) (SAWIN 2011).....	5
FIGURA 4: Diagrama das gerações das células fotovoltaicas. ....	5
FIGURA 5: Célula FV de silício monocristalino (FONTE: SOLARVIS ENERGY).....	6
FIGURA 6: Paine solar a-Si (FONTE; SOLAR-CONSTRUCTIONS).....	7
FIGURA 7: Diagrama esquemático A) dispositivo de heterojunção; B) heterojunção <i>bulk</i> .....	9
FIGURA 8: Ilustração do funcionamento de uma célula solar fotovoltaica de heterojunção <i>bulk</i> . ....	12
FIGURA 9: Curva IV de uma célula fotovoltaica ideal. com representação na curva sem iluminação e com iluminação (DEIBEL E DYAKONOV 2010).....	14
FIGURA 10: Estrutura das células fotovoltaicas construídas neste trabalho indicando onde ocorrem as resistências em série ( $R_s$ ) e em paralelo ( $R_{sh}$ ) e seu ECD contendo: $I_L$ , diodo (D), $R_{SH}$ , $R_S$ e $R_L$ . ....	15
FIGURA 11: Curva IV das células OPV construídas por Padinger (PADINGER <i>et al.</i> 2003).....	18
FIGURA 12: Imagem de AFM da camada ativa da célula antes do tratamento térmico (esquerda) e após o tratamento térmico (à direita) (MCNEIL, <i>et al.</i> , 2008).....	19
FIGURA 13: Curva IV das células OPV, com (bola) e sem (quadrado) a camada <i>buffer</i> de ZnO – sob iluminação (PARK, <i>et al.</i> , 2009).....	22
FIGURA 14: Curvas IVs para células OPV preparadas com diferentes concentrações de zinco precursor, sendo: (A) 2 mg / mL, (B) 6 mg / mL, (C) 12 mg / mL, (D) 15 mg / mL, e (E) 18 mg / mL (HU, <i>et al.</i> , 2012). ....	23
FIGURA 15: Materiais cedidos por HOLGER <i>et al.</i> , TAPCU-52 (A) e por CRISTIANO <i>et al.</i> , NPEOXA (B) para realização do trabalho.....	26

---

FIGURA 16: Esquema com as etapas do processo de gravação do anodo (ITO) por fotolitografia.....	27
FIGURA 17: Fotolito (máscara) utilizado para definir os padrões do anodo (ITO) por fotolitografia (A); detalhe mostrando a geometria da célula fotovoltaica com quatro dispositivos de 0,09 cm <sup>2</sup> cada (B). ....	28
FIGURA 18: Aplicação da pasta de Zn sobre substrato e momento em que ocorre a corrosão quando mergulhado na solução de Hcl diluído.....	28
FIGURA 19: Estrutura utilizada para aplicação do tratamento químico. ....	29
FIGURA 20: Substratos alinhados a máscara de sombra (A); substratos dispostos no porta amostra da evaporadora térmica (B).....	30
FIGURA 21: Equipamento de deposição por spray e parâmetros de deposição para spray ultrassônico (A) e para spray manual (B). ....	31
FIGURA 22: Fotos da montagem experimental mostrando o sistema de caracterização elétrica para células solares através de luz solar simulada.....	34
FIGURA 23: Porta amostra de cobre com contatos de ouro. ....	34
FIGURA 24: Estrutura do dispositivo FV construído inicialmente no trabalho, com materiais padrão.....	35
FIGURA 25: Foto mostrando a deposição de materiais em solução por <i>spin-coating</i> .....	35
FIGURA 26: Fotolito com geometria dos dispositivos, contendo 12 dispositivos com 4 células cada, num total de 48 células.....	36
FIGURA 27: Dados gerados através de Dektak, para análise da espessura dos filmes de Al depositados em evaporadora térmica.....	37
FIGURA 28: Diagrama do nível de energia para a BHJ da camada ativa P <sub>3</sub> HT: PC <sub>70</sub> BM, utilizando PEDOT: PSS (VpAl4083) na camada <i>buffer</i> e estrutura do dispositivo (A); estrutura molecular PC <sub>70</sub> BM e P3HT (B). ....	38
FIGURA 29: Espectro de absorção do polímero conjugado P <sub>3</sub> HT em clorofórmio (1:1) (linha tracejada preta), do fulereno PC <sub>70</sub> BM em clorofórmio (1:1) (linha pontilhada vermelha) e da camada ativa (P <sub>3</sub> HT/ PC <sub>70</sub> BM 1: 3 – 1%wt) (linha contínua azul), feitos em cubeta de quartzo.....	39

FIGURA 30: Espectro de fluorescência do composto P3HT (linha tracejada preta) e do PCBM (linha pontilhada vermelha) e da solução da heterojunção <i>bulk</i> (linha contínua azul). .....	40
FIGURA 31: Ilustração da heterojunção <i>bulk</i> P3HT: PC <sub>70</sub> BM, em verde domínios (ilhas) de PC <sub>70</sub> BM formadas com auxílio do aditivo DBO e em vermelho P3HT.....	41
FIGURA 32: Esquema de preparo da solução da camada ativa. ....	42
FIGURA 33: Espectro de absorção da camada ativa (PC <sub>70</sub> BM/ P3HT 1: 3,6 – 1%wt) depositado em substrato de quartzo. ....	43
FIGURA 34: Imagens de AFM da camada ativa (PCBM: P3HT), nas duas diferentes espessuras depositadas em substrato de quartzo, 1200 rpm e 2000 rpm. ....	44
FIGURA 35: Esquema das etapas de construção dos dispositivos FV montados neste trabalho. ....	45
FIGURA 36: Curva IV obtida para as primeiras células construídas no trabalho, obedecendo a seguinte estruturação, para células rígidas: VIDRO: ITO/ PEDOT VpAl/ P3HT: PCBM: DBO/ Al, na concentração de 1:3,6 da camada ativa. ....	46
FIGURA 37: Curva IV obtida para as primeiras células construídas no trabalho, obedecendo a seguinte estruturação, para células flexíveis: PET: ITO/ PEDOT VpAl/ P3HT: PCBM: DBO/ Al, na concentração de 1:3,6 da camada ativa. ....	46
FIGURA 38: <i>Glove box</i> (labmastersp/mbraun) utilizada no trabalho.....	47
FIGURA 39: Imagem esquemática do processo microscópico durante o tratamento térmico (reproduzida de DENNLER, <i>et al.</i> , 2009)). ....	48
FIGURA 40: Imagens da camada ativa dos dispositivos, realizadas por microscopia óptica com aumento de 20 X com escala de 100 µm (A) e 30 X com escala de 50 µm (B). ....	49
FIGURA 41: Imagens feitas através de microscópio óptico, para investigação do aparecimento de cristais, P3HT com escala de 100 µm (A) e PC <sub>70</sub> BM Aldrich com escala de 100 µm (B). ....	49
FIGURA 42: Imagens de MEV do material PC <sub>70</sub> BM Aldrich com presença de cristais. imagem com escala de 10 µm (A) e imagem com zoom em um dos cristais com escala de 1 µm (B). ....	50

---

FIGURA 43: Imagens de microscopia óptica do filme do composto PC <sub>70</sub> BM Ossila, para análise da existência de cristais, imagens com aumento 20x com escala de 200 $\mu\text{m}$ . .....	50
FIGURA 44: Imagens de MEV do componente PC <sub>70</sub> BM da marca Ossila 1 X com escala de 10 $\mu\text{m}$ (A) e um zoom da imagem a (5 X) com escala de 1 $\mu\text{m}$ (B). .....	51
FIGURA 45: Esquema do preparo da solução da camada ativa. ....	51
FIGURA 46: Curva IV obtida para células construídas com camada <i>buffer</i> de PEDOT VpAl4083, obedecendo a seguinte estruturação: ITO/ PEDOT/ P3HT: PCBM: DBO/ Al, após ajustes dos parâmetros (A) e imagem de AFM camada ativa (B). ....	52
FIGURA 47: Difratoograma do pó resultante (produto final) da reação das nanopartículas de ZnO. ....	54
FIGURA 48: Imagens de MEV do produto final da reação das nanopartículas de ZnO, analisado em filme depositado por <i>spin coat</i> . ....	54
FIGURA 49: Solução das nanopartículas de ZnO em EG (A) e acetona (B). ....	55
FIGURA 50: Espectro de transmitância das dispersões das nanopartículas de ZnO em EG (vermelho) e em acetona (PRETO). ....	56
FIGURA 51: Imagens de AFM para dispersão das nanopartículas de ZnO em EG (A) e acetona (B). ....	56
FIGURA 52: Curva IV obtida para células construídas com camada <i>buffer</i> de PEDOT PH500, obedecendo a seguinte estruturação: ITO/ PEDOT/ P3HT: PCBM: DBO/ Al (A) e imagem de AFM da camada ativa (B). ....	58
FIGURA 53: Demonstração do funcionamento do diodo, onde sob polarização direta a corrente flui e a lâmpada acende, já no caso de uma polarização inversa não há corrente e a lâmpada fica apagada. ....	59
FIGURA 54: Curva IV obtida para células construídas com camada <i>buffer</i> de nanopartículas de ZnO, obedecendo a seguinte estruturação: ITO/ NP ZnO/ P3HT: PCBM: DBO/ Al (A) e imagem de AFM da camada ativa (B). ....	60
FIGURA 55: Curva IV obtida para células flexíveis construídas com camada <i>buffer</i> de nanopartículas de ZnO, obedecendo a seguinte estruturação: ITO/ NP ZNO/ P3HT: PCBM: DBO/ Al (A) e imagem de AFM da camada ativa (B). ....	61

FIGURA 56: Curva IV obtida para células flexíveis construídas com camada <i>buffer</i> PEDOT VpAl4083, obedecendo a seguinte estruturação: ITO/ PEDOT/ P3HT: PCBM: DBO/ Al (A) e imagem de AFM da camada ativa (B). ....	62
FIGURA 57: Curva IV obtida para células flexíveis construídas com camada <i>buffer</i> PEDOT PH500, obedecendo a seguinte estruturação: ITO/ PEDOT/ P3HT: PCBM: DBO/ Al (A) e imagem de AFM da camada ativa (B). ....	63
FIGURA 58: Níveis de energia para o dispositivo ITO/ PEDOT/ TAPCu-52: PC <sub>70</sub> BM/ Al (A) e ITO/NP de ZnO/ TAPCu-52:PC <sub>70</sub> BM/ Al (B). ....	65
FIGURA 59: Espectro de absorção do material TAPCu-52 em DCB (1:1), feito em cubeta de quartzo.....	65
FIGURA 60: Espectro de absorção da camada ativa TAPCu-52: PC <sub>70</sub> BM em DCB 1:1,3 – 1% wt, feito em cubeta de quartzo. ....	66
FIGURA 61: Imagens de AFM da heterojunção <i>bulk</i> (TAPCu-52: PC <sub>70</sub> BM) em substrato de quartzo (A); imagens de afm após extração do material tipo n PC <sub>70</sub> BM (B). ....	67
FIGURA 62: Espectro de fluorescência do composto TAPCu-52 em DCB (1:1) (pontilhado vermelho); da heterojunção em DCB 1:1,3 - 1% wt (linha contínua azul) e do solvente DCB (tracejado preto). ....	68
FIGURA 63: Esquema do método de preparo da solução da camada ativa com material TAPCu-52.....	68
FIGURA 64: Curva IV da célula com camada ativa TAPCu-52: PC <sub>70</sub> BM, constituída por: ITO/ PEDOT PH500/ TAPCu-52:PC <sub>70</sub> BM/ Al (A) e imagem de AFM da camada ativa (B).....	69
FIGURA 65: Curva IV da célula com camada ativa TAPCu-52: PC <sub>70</sub> BM, constituída por: ITO/ NP ZNO/ TAPCu-52: PC <sub>70</sub> BM/ Al (A) e imagem de AFM da camada ativa (B). ....	70
FIGURA 66: Curva IV da célula com camada ativa TAPCu-52: PC <sub>70</sub> BM, constituída por: ITO/ PEDOT VpAl4083/ TAPCu-52: PC <sub>70</sub> BM/ Al (A) e imagem de AFM da camada ativa (B). ....	70
FIGURA 67: Espectro absorção compostos, com retas traçadas para calculo $E_g$ .....	73

---

FIGURA 68: Processo de redução quase reversível, retirado de voltamograma do composto npeoxa para cálculo dos seus níveis de HOMO e LUMO.....	74
FIGURA 69: Nível de energia do CL NPEOXA, para células com PEDOT (A); para células com NP ZnO (B) e molécula do composto NPEOXA e espectro de absorção da camada ativa com CL NPEOXA (C).....	75
FIGURA 70: Curva IV obtida para células construídas com PEDOT VpAl4083 e aditivo NPEOXA na heterojunção <i>bulk</i> , obedecendo a seguinte estruturação: ITO/ PEDOT/ P3HT: PCBM: NPEOXA/ Al (A) e imagem de AFM da camada ativa (B).....	76
FIGURA 71: Curva IV obtida para células construídas com PEDOT PH500 e aditivo NPEOXA na heterojunção <i>bulk</i> , obedecendo a seguinte estruturação: ITO/ PEDOT/ P3HT: PCBM: NPEOXA/ Al (A) e imagem de AFM da camada ativa (B).....	77
FIGURA 72: Curva IV obtida para células construídas com NP ZNO e aditivo NPEOXA na heterojunção <i>bulk</i> , obedecendo a seguinte estruturação: ITO/ NP ZNO/ P3HT: PCBM: NPEOXA/ Al (A) e imagem de AFM da camada ativa (B).....	78
FIGURA 73: Descrição genérica dos processos de deposição por <i>spray</i> sendo, manual e ultrassônico. ....	80
FIGURA 74: Dados gerados através de Dektak, para análise da espessura dos filmes de PEDOT depositados por <i>spray</i> .....	83
FIGURA 75: Curva IV obtida para as células com anodo PEDOT condutor depositado por <i>spray</i> sem tratamento de EG, obedecendo a seguinte estruturação: PEDOT/ P3HT: PCBM: DBO/ Al (A) e imagem de AFM da camada ativa (B).....	84
FIGURA 76: Curva IV obtida para as células com anodo PEDOT condutor depositado por <i>spray</i> com tratamento de EG, obedecendo a seguinte estruturação: PEDOT/ P3HT: PCBM: DBO/ Al (A) e imagem de AFM da camada ativa (B).....	85

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: Instalações geradoras de eletricidade em operação no Brasil, em junho de 2012 (BRASIL S.D.).....	1
TABELA 2: Energias renováveis e tecnologias.....	2
TABELA 3: Tabela dos materiais utilizados no trabalho, contendo sua marca, grau de pureza e massa molar.....	25
TABELA 4: Tabela com os valores obtidos para a maioria das células padrão, para camada <i>buffer</i> PEDOT VpAl; PEDOT PH500 e NP de ZnO.....	61
TABELA 5: Tabela com os valores obtidos para a maioria das células com material NPEOXA, com as três diferentes camadas <i>buffer</i> PEDOT VpAl; PEDOT PH500 e NP de ZnO.....	64
TABELA 6: Tabela com os valores obtidos para a maioria das células com material TAPCu-52, com as três diferentes camadas <i>buffer</i> PEDOT VpAl; PEDOT PH500 e NP de ZnO.....	72
TABELA 7: Valor de $E_g$ ; $EONSET^{RED}/V$ ; $EONSET^{OXI}/V$ e níveis HOMO/LUMO do composto NPEOXA.....	74
TABELA 8: Tabela com os valores obtidos para a maioria das células com material NPEOXA, com as três diferentes camadas <i>buffer</i> PEDOT VpAl; PEDOT PH500 e NP de ZnO.....	79
TABELA 9: Imagens de microscopia óptica e AFM dos filmes depositados por <i>spray</i> manual e ultrassônico. (escala de 100 $\mu m$ para imagens de microscopia óptica e de 2 $\mu m$ para AFM).....	81
TABELA 10: Efeitos na condutividade ( $\sigma$ ) e rugosidade média ( $R_{RMS}$ ) dos filmes com e sem tratamento químico com EG.....	82
TABELA 11: Tabela com os valores de eficiência obtidos para a maioria das células com anodo PEDOT PH500 depositadas por <i>spray</i> , com e sem tratamento químico com EG.....	86

## LISTA DE ABREVIações

ABREVIação	PORTUGUÊS	INGLÊS
A	aceptor	
A.M.	Massa de ar	Ar mass
u.a.	Unidade arbitrária	
AFM	Microscopia de força atômica	Atomic Force Microscopes
APTS	Aminopropil – trietoxisilano	
a-Si	Silício amorfo	
BC	Banda de condução	
BV	Banda de valência	
CB	Clorobenzeno	
CdTe	Telureto de cádmio	
CGHs	Central Geradora Hidrelétrica	
TAPCu	Tetraazaporfirina	
D	doador	
DBO	Dibromooctano	
DCB	Diclorobenzeno	
DRX	Difração de raio X	
ECD	Diagrama de circuito equivalente	Equivalent Circuit Diagram
EG	Etileno glicol	
E <sub>g</sub>	Gap de energia	Energy gap
FF	Fator de preenchimento	Fill factor
FV	Fotovoltaico	
HOMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia	Highest Occupied Molecular Orbital
I <sub>L</sub>	Fonte de corrente	
I <sub>máx</sub>	Corrente máxima	
I <sub>sc</sub>	Corrente de curto circuito	
ITO		Indium tin oxide
IV	Infravermelho	
LUMO	Orbital molecular desocupado de mais baixa energia	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MEV	Microscopia eletrônica de varredura	
NMP	N-metil pirrolidona	
NP	Nanopartículas	
OFET		Organic field effect transistor
OLED		Organic light emitting diodes
OPV	Fotovoltaico orgânico	Organic photovoltaic
P3HT	Poli (3-hexiltiofeno -2,5 diil)	
PC <sub>70</sub> BM	Fenil - C <sub>70</sub> - éster metílico do ácido butírico	
PEDOT		Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

PET	Politereftalato de etileno	
$P_{\text{máx}}$	Potência máxima	
ppm	Parte por milhão	
PSS	Poli (estirenosulfonato)	Poly(styrenesulfonate)
PTFE	Politetrafluoretileno	
$R_L$	Resistência de carga	
rpm	Rotação por minuto	
$R_s$	Resistência em série	
$R_{sh}$	Resistência em paralelo	Resistência shunt
UV	Ultravioleta	
$V_{\text{máx}}$	Tensão máxima	
$V_{oc}$	Tensão em curto circuito	
wt	Peso	Weight

## CAPÍTULO I

### 1. INTRODUÇÃO

#### 1.1. ENERGIAS RENOVÁVEIS

Os padrões atuais de produção de energia são baseados em fontes fósseis. Infelizmente, essas fontes geram emissões de poluentes, tanto local quanto para o planeta. De fato, a exploração dos recursos naturais de fontes fósseis pode causar impactos ambientais assim como sua utilização para geração energia.

Por isso, as energias renováveis, “*aquelas que são obtidas de fontes naturais capazes de se regenerar e, portanto inesgotáveis*” ((BRASIL) 2008), estão sendo consideradas como potenciais alternativos, principalmente na redução da geração dos gases que causam efeito estufa. O Brasil possui posição de destaque principalmente na produção e utilização de biocombustíveis líquidos, como o bioetanol, no entanto, a matriz energética precisa ser ampliada no que diz respeito a outras fontes de energia renovável.

Em junho de 2007 o Brasil contava com 1631 instalações geradoras de eletricidade, dentre elas as hidrelétricas, termoeletricas, biomassa e usinas nucleares que representavam 98,2% da geração de energia, o que significa um grande potencial de crescimento para fontes renováveis de menor escala (eólica, solar e pequenas centrais hidrelétricas - PCHs) (RICARDO e CAMPANILI 2008). Dados recentes mostram que o número de instalações geradoras de energia em operação no Brasil compreende um total de 2.674 empreendimentos e gera 119.337.593 KW de potência (Tabela 1) (BRASIL s.d.).

Tabela 1: Instalações geradoras de eletricidade em operação no Brasil, em junho de 2012 (BRASIL s.d.).

Tipo de usina	Quantidade	Potência Outorgada (kW)	Potência Fiscalizada (KW)	Participação (%)
<b>CGHs<sup>1</sup></b>	383	228.516	226.886	0,19%
<b>Eólicas</b>	80	1.769.028	1.659.532	1,39%
<b>PCHs</b>	425	4.180.770	4.116.854	3,45%
<b>Solares</b>	8	5.494	1.494	0,0%
<b>Hidrelétricas</b>	201	81.950.169	78.909.024	66,12%
<b>Termoeletricas</b>	1.575	33.655.488	32.416.803	27,16%
<b>Nucleares</b>	2	1.990.000	2.007.000	1,68%
<b>Total</b>	2.674	123.779.465	119.337.593	100%

Vale ressaltar, neste contexto, que a racionalização de eletricidade no Brasil faz parte do programa oficial do governo brasileiro desde 1980 e foi a população brasileira que produziu a maior, mais rápida e significativa economia de energia, conhecida como “apagão” em 2000-2001. A razão desta racionalização foi devida a escassez de água nos reservatórios antes do início do período de chuva normalmente em meados de outubro e chama a atenção para a necessidade de um sistema de energia que possua uma matriz mais ampla nas formas de geração.

A energia renovável apresenta um processo de tecnologia de conversão. A Tabela 2 apresenta as mais conhecidas tecnologias de conversão das energias renováveis.

Tabela 2: Energias renováveis e tecnologias.

<b>Fonte Energética</b>	<b>Conversão</b>	<b>Tecnologia</b>
<b>Energia Solar</b>	Térmica (calor a baixa temp.)	Coletor solar
	Térmica (calor média/alta temp.)	Coletor concentrador
	Fotovoltaica (energia elétrica)	Painéis fotovoltaicos
<b>Energia Eólica</b>	Energia mecânica	Aero bombas, moinhos
	Energia elétrica	Aero geradores
<b>Energia das Ondas</b>	Energia elétrica	Turbinas (hidráulica ou de ar)
<b>Energia das Marés</b>	Energia elétrica	Turbina hidráulica
<b>Energia da Biomassa</b>	Combustão	Fornos, caldeiras
	Fermentação metânica (biogás)	Digestores anaeróbicos
	Pirólise (carvão vegetal)	Câmaras de carbonização
	Gaseificação	Gaseificador
<b>Energia Geotérmica</b>	Baixa entalpia (água quente)	Água injetada da superfície
	Alta entalpia (energia elétrica)	Turbina a vapor
<b>Energia Hídrica</b>	Energia elétrica	Turbina hidráulica

Uma das maiores qualidades da energia renovável é que ela está em toda parte na forma de sol, vento e água, por exemplo, sendo distribuída no mundo todo. Este fato é muito importante, pois faz com que diminua os aglomerados populacionais, urbanos e industriais causados pela falta de distribuição das energias não renováveis e conseqüentemente, melhora a qualidade de vida da população.

Este trabalho terá continuidade com foco em uma das energias renováveis, a energia solar. Este foco é feito levando em conta que energia obtida através da luz solar está sendo muito estudada e aperfeiçoada, apresentando bons resultados e grande possibilidade de crescimento em relação à matriz energética mundial.

## **1.2. ENERGIA SOLAR FOTOVOLTAICA**

A energia Solar Fotovoltaica é uma fonte de energia renovável obtida pela conversão de energia luminosa em energia elétrica.

Energia solar é aquela que capta energia luminosa proveniente do sol e através da transformação feita pelo homem resulta em energia elétrica. Para que isso aconteça dois sistemas podem ser utilizados:

- 1- Sistema Fotovoltaico: Neste sistema a transformação da radiação solar em eletricidade é direta. É utilizado um material semicondutor para que, na medida em que este é estimulado pela radiação, um fluxo eletrônico se faz possível (KELMAN, 2008).
- 2- Sistema Heliotérmico: A irradiação solar é convertida em calor que é utilizado em usinas termelétricas para a produção de eletricidade (KELMAN, 2008).

Em um dia ensolarado, a Terra recebe em média  $1000 \text{ W/m}^2$  de energia (ALDOUS S, 2000) e a avaliação das condições de insolação no Brasil permite concluir que o país é privilegiado em termos de radiação solar. O Plano Nacional de Energia 2030 reproduz dados do Atlas Solarimétrico do Brasil e mostra que essa radiação varia de 8 a 22 MJ (megajoules) por metro quadrado durante o dia KELMAN (2008). A radiação solar que chega a Terra apresenta diferentes intensidades de energia em relação ao comprimento de onda, sendo afetada pela absorção devido a vapor d'água e pelos gases presentes na atmosfera. A distribuição espectral também varia de acordo com a espessura da camada de ar que os raios de luz precisam atravessar para atingir a superfície da Terra. Essa relação entre caminho óptico e espessura da atmosfera é chamada de massa de ar (A.M.0). A Figura 1 mostra a radiação solar que o território brasileiro recebe diariamente e a Figura 2 apresenta o espectro de irradiância acima da atmosfera e na superfície. É ainda apresentada a

definição de massa de ar, sendo que A.M.0 é o espectro solar acima da atmosfera terrestre e A.M.1.5 espectro padrão ao nível do mar.

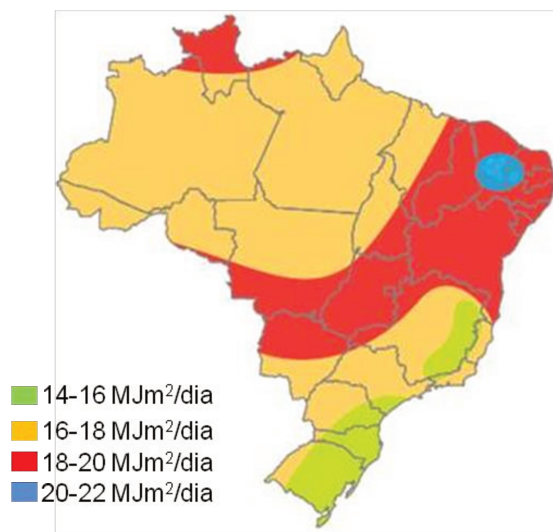


Figura 1: Variação da radiação solar no Brasil (EPE, 2007).

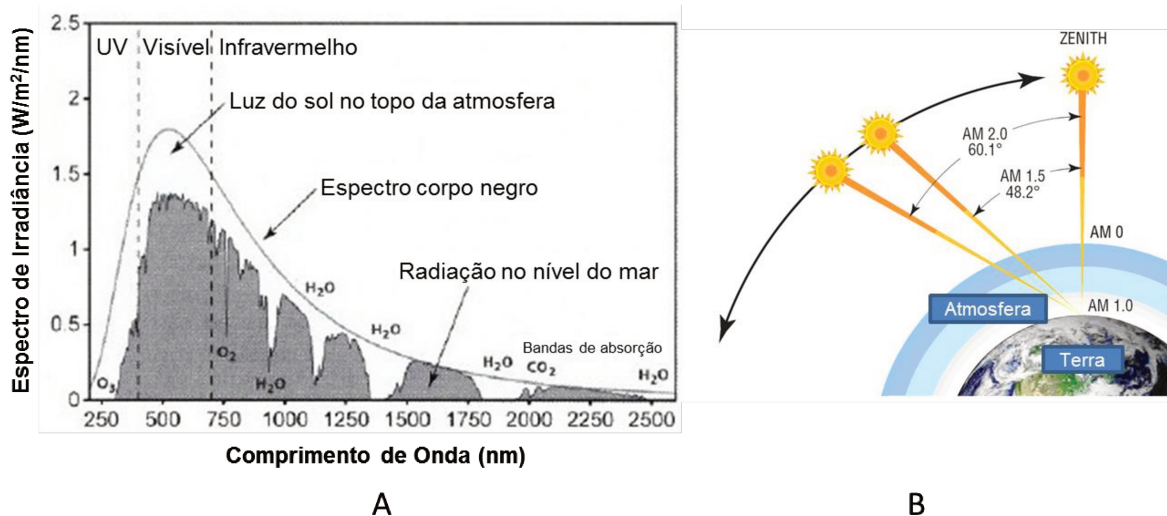


Figura 2: Espectro da irradiância solar acima da atmosfera e na superfície terrestre (a) e ilustração da definição de massa de ar (A.M.) (b) – figura adaptada de (PAGLIARO, PALMISANO e CIRIMINNA 2008).

O efeito fotovoltaico (FV) foi descoberto em 1839 por Becquerel e no início do século XX foi observado o fenômeno de conversão de luz em energia elétrica. O efeito FV nada mais é do que uma diferença de potencial entre dois materiais semicondutores de propriedades elétricas diferentes devido à incidência de luz na região de junção destes materiais.

Materiais semicondutores só seriam isolantes perfeitos a temperatura de 0 K. Acima desta temperatura alguns elétrons absorvem energia e passam para a banda de condução (BC). A energia necessária para o elétron saltar da banda de valência (BV) para BC recebe o nome de *gap* de energia ou banda proibida. Cada elétron que passa para a BC deixa uma carga positiva em excesso, que recebe o nome de buracos; esses buracos também são responsáveis pela condução elétrica nos FV (SAWIN 2011). Os semicondutores apresentam faixa de banda proibida menor ou igual a 3 eV e os isolantes maior ou igual a 3,1 eV (Figura 3).

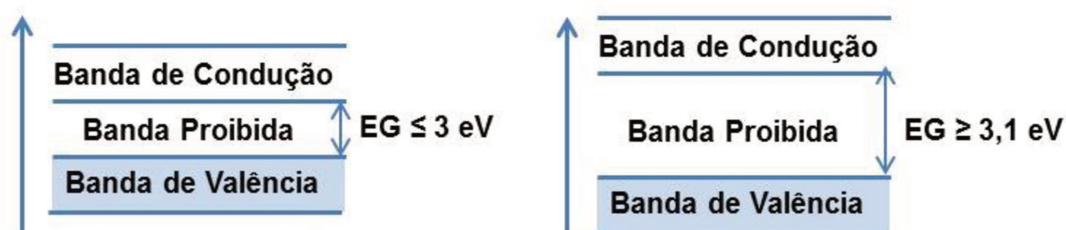


Figura 3: Diagrama de banda de energia típico de semicondutor (à esquerda) e isolante (à direita) (SAWIN 2011).

Os fotovoltaicos são divididos em três grupos, sendo: fotovoltaicos de 1ª geração; de 2ª geração e de 3ª geração. O diagrama a seguir (Figura 4) mostra as gerações dos FVs que na sequência são explicados com mais detalhes.

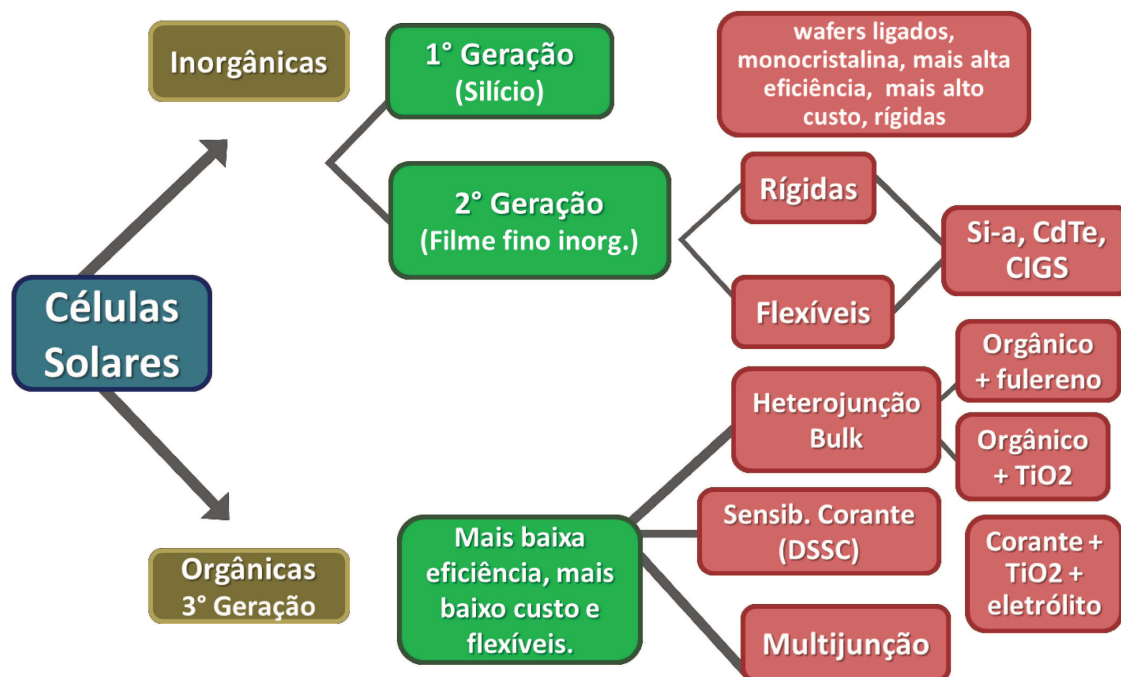


Figura 4: Diagrama das gerações das células fotovoltaicas.

### **1.2.1. FOTOVOLTAICOS DE 1ª GERAÇÃO (INORGÂNICOS)**

Os materiais fotovoltaicos de 1ª geração são representados pelas células de silício cristalino e correspondem a 90% do mercado. Hoje em dia essas células são capazes de obter até 21% de eficiência, porém sua técnica de fabricação é bastante complexa e cara, devido a grande quantidade de energia que é necessária para sua produção. Os materiais utilizados na sua produção devem apresentar alta pureza e estrutura cristalina perfeita.

A primeira geração de FV é dividida em monocristalina e policristalina. No caso das células de silício monocristalino a fabricação começa com a extração do cristal de dióxido de silício. Este material é levado para grandes fornos, purificado e solidificado. Este processo atinge um grau de pureza entre 98 e 99% o que é razoavelmente eficiente sob ponto de vista energético. Para utilizar o silício na indústria eletrônica além do alto grau de pureza, o material deve ter a estrutura monocristalina e baixa densidade de defeitos na rede. Dentre as células fotovoltaicas que utilizam o silício como material base, as monocristalinas são, em geral, as que apresentam as maiores eficiências. As células de silício policristalino são mais baratas do que as de silício monocristalino por exigirem um processo de preparação das células, embora semelhante, menos rigoroso. A eficiência, no entanto, cai um pouco com eficiência máxima de aproximadamente 12% em escala industrial. As maiores características das células de 1ª geração são: *waffers* ligados, cristal único, multicristalina, alto custo e rígidas.



Figura 5: Célula FV de silício monocristalino (FONTE: Solarvis Energy).

### **1.2.2. FOTOVOLTAICOS DE 2ª GERAÇÃO (INORGÂNICOS)**

Na segunda geração de células FV é aplicada a tecnologia de películas finas e semicondutores sobre substratos de vidro ou flexíveis. Sua conversão em energia

está entre 12% e 16% com tempo de vida de aproximadamente 20 anos. Ela corresponde a aproximadamente 10% do mercado e os materiais mais aplicados neste tipo de dispositivo são silício amorfo (a-Si) e CdTe (Figura 6).

Como desvantagem em relação às células de silício cristalino as células de a-Si apresentam menos eficiência de conversão e ocorre processo de degradação em tempo mais curto. Em contra a partida, como vantagens apresentam facilidade com que os átomos de diferentes tamanhos e números de coordenação se incorporam na rede, onde, essa incorporação é mais dificultada pela forma rígida em que os átomos estão organizados. Outra vantagem é o processo de fabricação relativamente simples e de menos consumo de energia, grandes áreas e possibilidade de ser flexível (CHITTICK, ALEXANDER e STERLING 1969).



Figura 6: Painel solar a-Si (FONTE; Solar-Constructions).

### **1.2.3. FOTOVOLTAICOS DE 3ª GERAÇÃO (ORGÂNICOS)**

A terceira geração de células FV compreende a nanotecnologia para formação de películas finas sobre substratos flexíveis (células orgânicas (OPV) de múltipla junção). Nesta geração são utilizados materiais semicondutores orgânicos que dependem da junção p-n para a separação de cargas. As OPV ainda não fazem parte do mercado, pois possuem baixa eficiência de conversão (aproximadamente 7%). Para que as OPV entrem no mercado de consumo é necessário que sua eficiência chegue, no mínimo, a 10%. As células da terceira geração podem ser divididas em três grupos: 1) heterojunção *bulk* (distribuída) que utiliza compostos orgânicos (ligações de carbono) e fulerenos ou  $\text{TiO}_2$ ; 2) sensibilizadas por corante e, 3) de

multijunção. Elas apresentam vantagens como, flexibilidade, transparência, baixo custo de produção devido à tecnologia utilizada e matéria prima barata, grandes áreas de camada fina, entre outros. Porém, como já comentado, ainda apresentam baixa eficiência de conversão e tempo de vida curto.

Diferente de materiais inorgânicos que consistem de redes covalentes ou iônicas em três dimensões, materiais orgânicos são baseados em moléculas individuais, que são ligadas umas as outras por forças intermoleculares fracas tais como Van der Waals, ligações de hidrogênio ou interações  $\pi$ - $\pi$ . Além disso, moléculas automontadas que formam mesofases (cristais líquidos) mostram grande potencial. Arquiteturas orgânicas semicondutoras têm propriedades físicas únicas (PFEIFFER, et al. 2003), que oferecem muitas vantagens sobre semicondutores inorgânicos, tais como:

- Os coeficientes de absorção extremamente altos de alguns materiais na faixa visível do espectro da luz oferecem a possibilidade de preparar fotodetectores e células fotovoltaicas muito finas (*TANG 1986*).
- Devido às camadas finas, os requisitos sobre perfeição química e estrutural são reduzidos, visto que a energia de excitação não tem que percorrer longas distâncias.
- Visto que semicondutores orgânicos consistem de estruturas moleculares com sistemas insaturados, o número de defeitos intrínsecos é muito menor que em semicondutores inorgânicos amorfos, onde existe um número muito grande de ligações pendentes (*dangling bonds*).

O primeiro estudo sobre célula solar orgânica, apresentando a primeira junção doador-aceptor foi em 1986 por Tang. Devido ao baixo custo de produção e como vem aumentando sua eficiência ao longo dos anos, células solares orgânicas irão competir com os fotovoltaicos inorgânicos futuramente (*WEICKERT, et al. 2010*).

Inicialmente os dispositivos eram construídos pela estrutura de heterojunção (Figura 7a), onde a região espaço carga acontece na interface orgânico-eletrodo. Pelo fato de a região espaço carga existir apenas na interface dos materiais ela se torna muito pequena e limita a geração dos éxcitons, assim a eficiência de geração dessas

cargas e consequentemente a eficiência final da célula FV são baixas (SUN e SARICIFTCI, *et al.*, 2005).

Logo, iniciaram-se pesquisas para que a região espaço carga pudesse ser aumentada. Neste sentido chegou-se então às células FV de heterojunção *bulk* (Figura 7b) (SUN e SARICIFTCI 2005), onde o material doador e acceptor são depositados juntamente (em única camada) criando uma maior região espaço carga que resulta em uma nova segregação dos materiais p e n. Além destes pontos existe aumento da possibilidade de separação de cargas do éxciton. Ainda, para melhorar e aumentar a região espaço-carga pode ser adicionado um aditivo (que não deve reagir com nenhum dos materiais da camada).

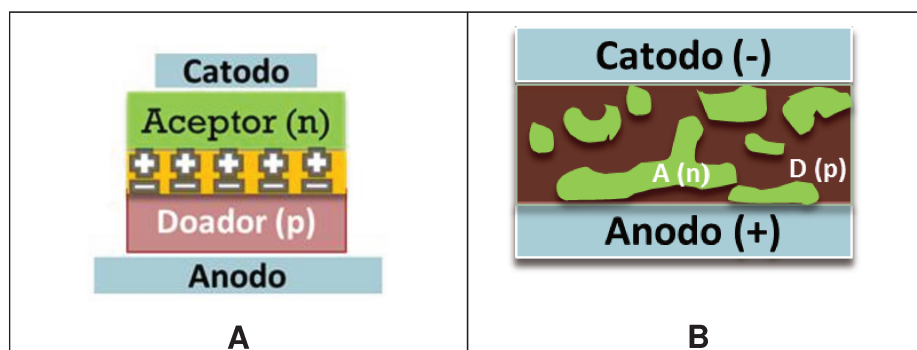


Figura 7: Diagrama esquemático a) dispositivo de heterojunção; b) heterojunção *bulk*.

O progresso das células solares orgânicas vem sendo muito estudado. Incluindo a utilização de pequenas moléculas, polímeros conjugados (moléculas com peso maior que 10 000 amu) e combinação entre os dois (polímero conjugado e pequenas moléculas) para a camada ativa da célula. A camada ativa é a camada que têm a maior absorção de luz incidente e é onde a geração de cargas ocorre (KIETZKE 2007).

O mecanismo de conversão de energia das células solares orgânicas ocorre de maneira diferente das inorgânicas, onde a absorção de luz de energia maior que o *gap* do semiconductor orgânico resulta na formação de pares elétron- buraco ligados entre si. Estes recebem o nome de *éxcitons* e esse fenômeno ocorre devido às interações eletrostáticas que formam esse estado fortemente ligado (KIETZKE 2007). Enquanto nas inorgânicas a absorção maior que o *gap* do semiconductor resulta em pares de elétron-buraco livres que são separados pelo campo elétrico formado na

região espaço carga na interface entre os semicondutores (tipo-p e tipo-n). A energia deste *éxciton* para os semicondutores orgânicos é maior do que nos semicondutores inorgânicos, aproximadamente uma ordem de magnitude (por exemplo, de 200-500 meV) (BARTH e BASSLER 1997).

Para que o *éxciton* tenha uma dissociação mais eficiente e áreas interfaciais superiores, os materiais do tipo p e n devem estar bastante próximos dentro do percurso de difusão dos *éxcitons* que é de algumas dezenas de nanômetros. Com isso a heterojunção *bulk*, onde os materiais do tipo p e n estão numa única camada, aumenta a interface onde as cargas são geradas. A desvantagem, neste caso, são as cargas positivas (buraco) e negativas (elétron) que necessitam de um caminho de percolação (quanto de cada componente está de fato ligado ao eletrodo) para poderem ir aos seus eletrodos correspondentes, anodo e catodo respectivamente.

Células FV flexíveis possibilitam a impressão de dispositivos em substratos flexíveis, como plástico, por exemplo. A impressão pode ser feita em grandes áreas aplicando o método rolo por rolo (*roll-to-roll*), que pode levar a alto rendimento de produção e baixo custo (G. SUSANNA, L. SALAMANDRA e T. M. BROWN, et al. 2011).

Os fotovoltaicos orgânicos (OPV) flexíveis oferecem vantagens sobre as outras tecnologias, como por exemplo:

- Flexibilidade: permitem a integração com elementos de várias formas, tamanhos e *design* resultando em produtos inovadores em FV. Também por serem flexíveis as células OPV podem se adaptar de maneira em que receba o sol em todos os ângulos, aumentando a captação de luz solar.
- personalizada e integrável: através da técnica de *roll-to-roll* é possível fabricação de módulos OPV com comprimentos e larguras diversificados.
- Fino e leve: O peso das células flexíveis orgânicas é bastante leve em seu resultado final e isso é bastante importante para sua aplicação.
- Inquebrável: Os OPV flexíveis são feitos de camadas finas de polímeros e substrato flexível, é uma vantagem bastante relevante em relação aos FV inorgânicos feitos de silício cristalino, que são bastante frágeis.

### **1.2.3.1. SEMICONDUTORES ORGÂNICOS**

Os semicondutores orgânicos surgiram no final da década de 90, sendo constituídos de moléculas orgânicas conjugadas, principalmente por átomos de carbono unidos por ligação covalente alternando ligações simples e múltiplas. Apenas um dos quatro elétrons de valência não estabelece ligação com outro átomo vizinho permanecendo no orbital  $p_z$  perpendicular ao plano  $\sigma$ ; os orbitais  $p_z$  dos átomos vizinhos se sobrepõem formando ligações  $\pi$ . Os elétrons com ligação  $\pi$  possuem maior mobilidade do que os de ligação  $\sigma$  e podem se deslocar facilmente entre os átomos (HEEGER, 2001).

Os semicondutores orgânicos podem ser classificados como transportadores majoritários de elétrons (tipo-n) ou transportadores majoritários de buracos (tipo-p) e podem ser classificados em duas categorias, sendo:

- polímeros: macromoléculas formadas por estruturas moleculares orgânicas (monômeros) conjugadas repetidas;
- moléculas pequenas, compostos orgânicos de baixa massa molar (comparadas aos polímeros).

A mobilidade para elétrons e/ou buracos destes materiais pode variar de  $10^{-8}$   $\text{cm}^2/\text{V.s}$  à  $10^{-2}$   $\text{cm}^2/\text{V.s}$ , dependendo fortemente do campo elétrico aplicado, da temperatura, da espessura e da geometria do filme.

No caso dos semicondutores orgânicos o orbital molecular de mais alta energia (HOMO) e o orbital de mais baixa energia (LUMO), normalmente correspondem a orbitais do tipo  $\pi$ , assim o HOMO corresponde ao orbital ligante  $\pi$  e o LUMO ao orbital antiligante  $\pi^*$ .

O sistema de orbitais  $\pi$  deslocalizados confere a molécula orgânica ter suas propriedades elétricas essenciais como, absorção e emissão de luz e geração e transporte de cargas.

### **1.2.3.2. HETEROJUNÇÃO BULK (DISTRIBUÍDA)**

Para a heterojunção *bulk* aplica-se a transferência de elétron fotoinduzida para separar elétron do buraco (SARICIFTCI, et al. 1992). Essa transferência de elétron ocorre do estado excitado do doador para o LUMO do aceptor. Subsequente à separação de cargas, ambos os elétrons e buracos, têm que atingir os eletrodos de

polaridade opostas, cátodo e o ânodo, respectivamente. Assim, a corrente pode ser entregue a um circuito externo.

A Figura 8 ilustra o funcionamento de uma célula solar orgânica de heterojunção *bulk* onde a iluminação do doador (D) promove um elétron do orbital HOMO (orbital molecular de mais alta energia) para o orbital LUMO do doador, logo este é transferido para o LUMO do aceitador deixando um buraco no doador (+) e um elétron (-) extra no aceitador. As cargas geradas pela luz (foto geradas) são transportadas e coletadas nos eletrodos opostos, gerando corrente.

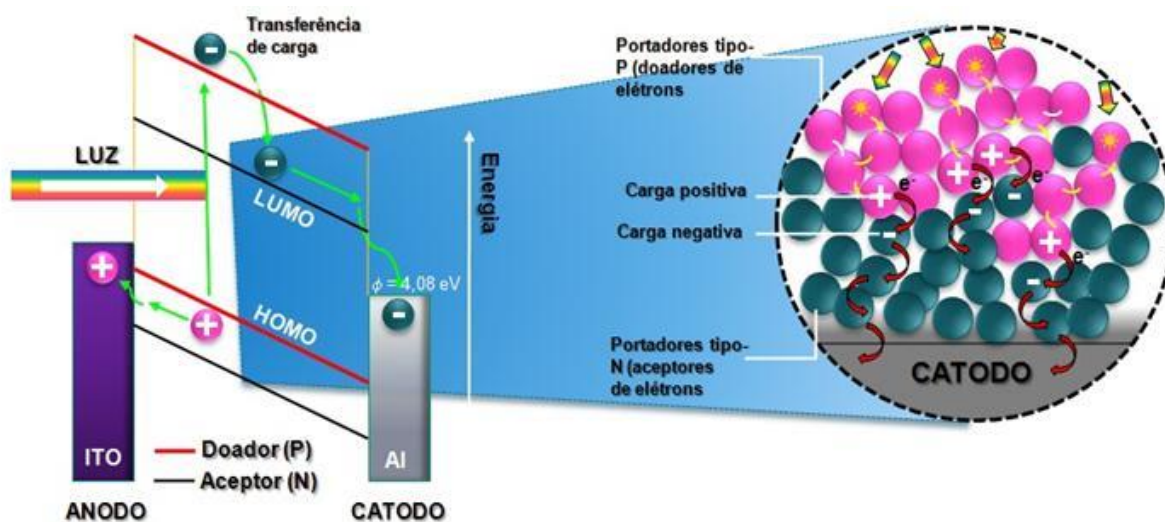


Figura 8: Ilustração do funcionamento de uma célula solar fotovoltaica de heterojunção *bulk*.

A mistura dos semicondutores orgânicos é a forma mais eficiente de melhorar o desempenho dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos, além das suas vantagens econômicas (YU, et al. 1995). Novos materiais estão cada vez mais sendo sintetizados à procura de melhorar a eficiência de conversão, com a intenção de ultrapassar a eficiência atual de 7% (LIANG, et al. 2009). Até o momento a heterojunção de P3HT (poli (3-hexiltiofeno-2,5-diil)): PC<sub>70</sub>BM (fenil-C<sub>70</sub>-ácido butírico metil éster) mostra a maior eficiência neste tipo de dispositivo com eficiência na faixa de 4 a 6%, (LIANG, et al. 2009) (KIM, et al. 2011).

A heterojunção *bulk* absorve fótons de comprimento de ondas mais longos, obtendo assim melhora da captação de luz. Também é mais eficiente para geração de portadores de carga livre (DEROUICHE e DJARA 2007) (HOTH, et al. 2007).

---

#### **1.2.4. CARACTERIZAÇÃO FOTOVOLTAICA**

A caracterização elétrica das células FV pode ser feita, utilizando a própria iluminação do sol ou com um método de simulação solar. Para as medidas serem feitas com simulador solar é necessário seguir alguns padrões:

- Espectro de massa de ar 1.5 (A.M. 1.5) para células terrestres;
- Intensidade de  $1000 \text{ W/m}^2$ ;
- Temperatura da célula de  $25^\circ\text{C}$ .

Para que seja possível manter a intensidade da fonte de luz correspondente ao espectro A.M. 1.5, é aplicado um método de correção (calibração) para o simulador solar. Essa calibração é feita utilizando uma célula padrão que obtém a mesma resposta espectral da célula a ser testada, onde a intensidade de luz do dispositivo medido é ajustada de modo que a corrente de curto circuito -  $I_{sc}$  da célula deve coincidir com o  $I_{sc}$  da célula padrão previamente medida em laboratório de ensaio externo. Qualquer alteração no A.M. 1.5 pode causar erros no  $I_{sc}$  da célula medida.

A medida interna, feita com simulador solar, é bastante rápida e com isso é possível manter a temperatura ideal para medida.

Como resposta da medida feita no simulador solar tem-se a curva IV (corrente x tensão). Através da medida é possível obter os valores de corrente máxima ( $I_{max}$ ), tensão máxima ( $V_{max}$ ), corrente de curto circuito ( $I_{sc}$ ), tensão em circuito aberto ( $V_{oc}$ ), ponto de potência máxima da célula ( $P_{max}$ ) (Figura 9) e com esses valores é possível calcular a eficiência da célula.

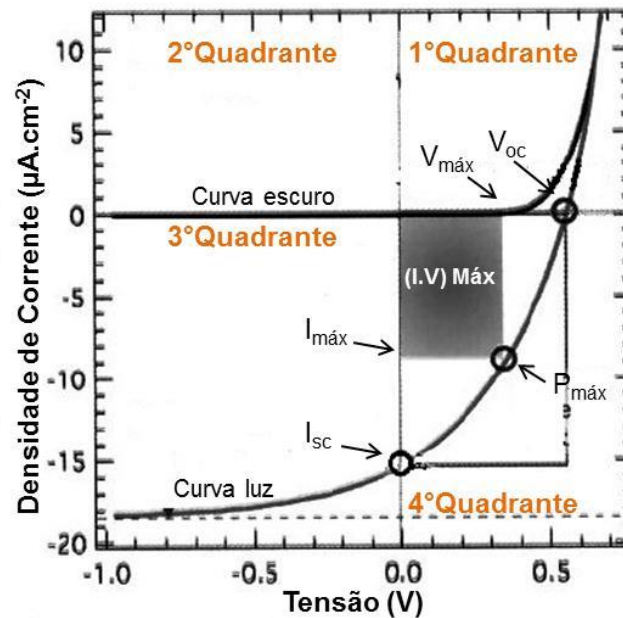


Figura 9: Curva IV de uma célula fotovoltaica ideal. Com representação na curva sem iluminação e com iluminação (DEIBEL e DYAKONOV 2010).

A curva IV pode ser inicialmente interpretada pelos seus quadrantes. O 4º quadrante representa a corrente e a tensão gerada pela célula fotovoltaica e nele é possível obter o valor de  $I_{\text{máx}}$ ,  $V_{\text{máx}}$ ,  $I_{\text{sc}}$ ,  $V_{\text{oc}}$  e  $P_{\text{máx}}$ . Sabe-se que se aplicada uma tensão reversa no dispositivo medido a corrente pode fluir livremente; assim carregando-se os eletrodos faz com que a tensão seja zero e a corrente muito alta. O mesmo acontece no sentido inverso, onde para corrente zero, a tensão é muito alta. Para ser possível chegar a um valor de tensão e corrente 'ideal' é necessária uma tensão externa, que faz o equilíbrio da relação  $I \times V$ . No caso deste trabalho a  $R_L$  utilizada foi um instrumento Keithley.

As células apresentam um ponto de máxima potência ( $P_{\text{máx}}$ ), que é o ponto de intersecção do valor máximo de tensão e de corrente (equação 1). Logo:

$$P_{\text{máx}} = I_{\text{máx}} \cdot V_{\text{máx}} \quad (1)$$

Para estar mais perto do valor ideal de uma célula fotovoltaica é necessário que a área do  $I_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}}$  se assemelhe a um retângulo. A medida dessa área representa a medida da qualidade das características IV. Com isso o fator de preenchimento (FF) pode ser calculado, como dado pela equação (2).

$$FF = \frac{I_{m\acute{a}x} \cdot V_{m\acute{a}x}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (2)$$

$$P_{m\acute{a}x} = (IV)_{m\acute{a}x} = V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF \quad (3)$$

Para descrever a efici\ecncia de energia de convers\ao ( $\eta$ ) da c\elula fotovoltaica, tem-se que relacionar a  $P_{m\acute{a}x}$  com a luz incidente.

$$\text{Efici\ecncia } (\eta) = \frac{V_{m\acute{a}x} \cdot I_{m\acute{a}x}}{\text{Pot\ecncia da luz incidente} \cdot \text{\xc1rea do dispositivo}} \quad (4)$$

A curva IV e o dispositivo podem ser descritos atrav\es do diagrama do circuito equivalente (ECD) da c\elula fotovoltaica, que \xc9 constitu\xeddo pelos seguintes componentes ideais: fonte de corrente ( $I_L$ ) considerando que a corrente \xc9 gerada por luz, um diodo que representa a n\ao linearidade da curva, a resist\ecncia em paralelo ( $R_{sh}$ ), resist\ecncia em s\erie ( $R_s$ ) e a resist\ecncia de carga ( $R_L$ ). No modelo do ECD ilustrado na Figura 10, o diodo representa a jun\c7\ao PN que \xc9 respons\avel pela corrente de satura\c7\ao reversa, onde  $R_s$  indica a queda de tens\ao devido a resist\ecncias dos materiais na c\elula e  $R_{sh}$  que representa uma fuga de corrente.

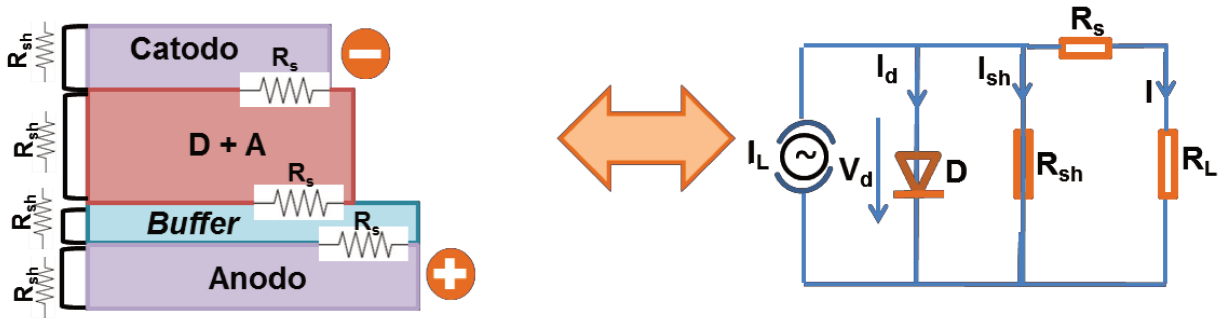


Figura 10: Estrutura das c\elulas fotovoltaicas constru\xeddas neste trabalho indicando onde ocorrem as resist\ecncias em s\erie ( $R_s$ ) e em paralelo ( $R_{sh}$ ) e seu ECD contendo:  $I_L$ , diodo ( $D$ ),  $R_{sh}$ ,  $R_s$  e  $R_L$ .

Para serem ideais as c\elulas fotovoltaicas devem apresentar  $R_s \rightarrow 0$  e  $R_{sh} \rightarrow \infty$ . \xc9 poss\xedvel observar na Figura 10 que cada material possui uma  $R_s$  que se acumulam quando depositados na estrutura do dispositivo FV. Pelo fato de  $R_s \rightarrow 0$ , em outras palavras, a  $R_s$  ocorre entre as camadas da c\elula, que tamb\em \xc9 o percurso que as cargas devem seguir, assim quanto mais baixa a  $R_s$  maior a chance

das cargas fluírem pelo seu caminho ideal (no caso dos FV). A  $R_s$  pode aumentar devido a mobilidade dos portadores de carga em seu meio de transporte (por exemplo, mobilidade de elétrons em condutor do tipo N ou de buracos em condutor do tipo P) e a mobilidade pode ser afetada por espaço carga, armadilhas, ou pelo transporte de cargas por grandes distâncias da região espaço carga (PETRITSCH, 2000) (PAGLIARO, *et al.*, 2008).

Quando a  $R_{sh}$  apresenta valor baixo é devido a motivos de recombinação de cargas que pode ocorrer perto do local de dissociação (por exemplo, nas interfaces das camadas). Quando  $R_s$  estiver a uma ordem de magnitude maior do que a  $R_{sh}$  pode ocorrer recombinação longe das interfaces (por exemplo, próximo aos eletrodos) (PETRITSCH 2000), ocorrendo vazamento de corrente por toda a célula (PAGLIARO, *et al.*, 2008). No diodo ideal a tensão depende do resistor que leva em conta a assimetria de condutividade em função do domínio D/A da célula (diferença entre o aceitador LUMO e o doador HOMO). Também, a curva IV apresenta característica de diodo (quando  $R_s = 0$  e  $R_{sh} = \infty$ , como dito anteriormente). Uma característica de D não ideal pode ser observada se a curva apresentar aparência linear, por exemplo.

O calculo das resistências ( $R_s$  e  $R_{sh}$ ) das células pode ser feito através da curva IV.

### **1.3. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO**

Este trabalho está organizado em seis capítulos. O capítulo I apresenta uma introdução ao tema proposto, que mostra desde a necessidade da utilização das energias renováveis, a história da célula solar e o foco em célula solar orgânica, além da motivação para a realização do projeto e os objetivos previstos para a execução do trabalho.

O Capítulo II contém revisão bibliográfica do fotovoltaico orgânico e o Capítulo III inclui os objetivos gerais do trabalho. Os materiais utilizados e as metodologias aplicadas na construção e caracterização das células solares orgânicas são apresentados no Capítulo IV.

O Capítulo V mostra os resultados e discussões obtidos através da execução do trabalho, levando em conta todo o trabalho inicial de caracterização e ajustes de

---

parâmetros para fabricação das células; a aplicação de diferentes materiais nas células FV e suas caracterizações finais. As Conclusões do trabalho, Sugestões para Trabalhos Futuros e Referências Bibliográficas são apresentados no Capítulo VI. Em seguida está disposto o Apêndice.

## CAPÍTULO II

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. MORFOLOGIA CAMADA ATIVA

Durante o levantamento bibliográfico foi possível encontrar muitos métodos para a melhora da morfologia do filme da camada ativa como, tratamentos pós-deposição, diferentes espessuras, utilização de aditivos, concentração e proporção dos materiais p/n na camada ativa. A morfologia da camada ativa é a fase mais importante na heterojunção *bulk*, onde acontece a dissociação dos éxcitons e o transporte das cargas, cruciais para o desempenho do dispositivo (CHEN, et al. 2009). O tratamento térmico feito após a deposição da camada ativa dos dispositivos, segundo (PADINGER, *et al.*, 2003) e (McNEILL, *et al.*, 2008), pode melhorar a fotocorrente até uma ordem de grandeza. Padinger e sua equipe mostraram em seu estudo que célula de composição ITO/ PEDOT/ P3HT:PCBM/ LiF:Al, obteve valores finais de  $V_{oc}$  de 300 mV;  $I_{sc}$  de  $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; FF de 0,4 e eficiência de conversão ( $\eta$ ) de 0,4 % para células sem tratamento térmico (curva com quadrados - Figura 11). Após foi realizado tratamento térmico de  $75^\circ\text{C}$  por 4 minutos nas células, e seu resultado obteve uma melhora para  $V_{oc}$  de 500 mV;  $I_{sc}$  de  $7,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; FF 0,57 e  $\eta$  de 2,5 % (curva com circulo - Figura 11). Ainda fez o teste aplicando um campo elétrico externo, aplicados simultaneamente, que melhorou ainda mais esses resultados (curva com triângulos - Figura 11).

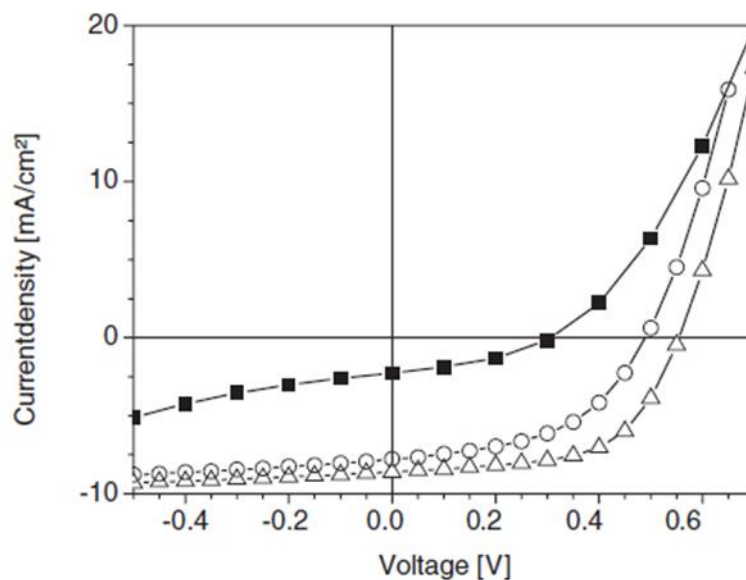


Figura 11: Curva IV das células OPV construídas por Padinger (PADINGER *et al.* 2003).

McNeill e sua equipe também apresentaram aumento de geração das cargas na camada ativa e na mobilidade dos buracos do polímero P3HT, após a aplicação de tratamento térmico, feito por 10 minutos à 140 °C. Essa melhora é ocasionada pela ordenação da cadeia do polímero evidenciado pela mudança de coloração (avermelhada) da camada ativa, contendo o polímero, após o aquecimento. Os dispositivos construídos seguiram a sequência de ITO/ PEDOT/ P3HT: F8TBT/ Al e apresentaram melhora com o tratamento térmico de  $V_{oc}$  de 1 V para 1,15 V;  $I_{sc}$  de 0,7 mA cm<sup>-2</sup> para 3,6 mA cm<sup>-2</sup>; FF de 25 % para 34 % e  $\eta$  de 0,14 % para 1,2 %. Na Figura 12, são mostradas as imagens de AFM da camada ativa da célula, à esquerda imagem feita antes do tratamento térmico e a direita após o tratamento térmico. É possível observar a melhora da organização dos materiais da camada ativa.

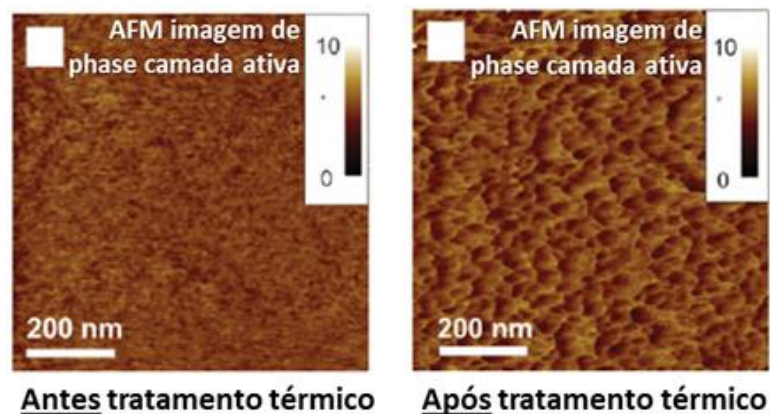


Figura 12: Imagem de AFM da camada ativa da célula antes do tratamento térmico (esquerda) e após o tratamento térmico (à direita) (McNEIL, *et al.*, 2008).

Weihao, em uma revisão publicada em 2009, também mostrou a importância do tratamento térmico na mistura de P3HT: PCBM afirmando que o tratamento é utilizado para otimizar a morfologia dos materiais na camada ativa. Após o tratamento térmico a mistura adota uma estrutura melhor organizada dos materiais, formando domínios e consequentemente maior área interfacial, obtendo-se assim mais eficiente dissociação dos éxcitons. Além disso, mostra que a cristalização dos componentes da mistura são inibidos um na presença do outro e com o tratamento térmico eles retomam uma melhor estrutura cristalina, crescendo então através de auto organização (WEIHAO, 2009).

Também foi publicada a importância da concentração da camada ativa para OPVs, Beak, *et al.*, 2009 que analisou três diferentes concentrações para solução de P3HT: PCBM sendo 1:1 e posteriormente diluídos em 1% ; 2% e 3% em peso (% *wt*). A deposição foi feita por *spin coating* para espessura final de 100nm da camada. Em relação a absorção dos filmes foi observado que o pico que representa o PCBM (aproximadamente 330 nm) apresenta sempre a mesma intensidade independente da concentração, porem com diferentes intensidades após tratamento térmico. Já para P3HT, a concentração muda a intensidade do pico de absorção, que diminui gradativamente conforme se aumenta a concentração da solução. Isso demonstra que o tratamento térmico em concentração baixa corresponde a uma evaporação do solvente mais lenta, resultando em um grau mais elevado de cristalinidade e maior conjugação do P3HT. Estes resultados, mostraram também ser mais promissora a concentração de 1% em peso após a caracterização elétrica dos dispositivos feitos nas três diferentes concentrações. Para a concentração de 1% *wt* foi obtido  $J_{sc}$  de 7,25 mA/ cm<sup>2</sup> e FF de 49%; para solução de 2% *wt*  $J_{sc}$  de 5,96 mA/ cm<sup>2</sup> e FF de 44% e para solução de 3% *wt*  $J_{sc}$  de 4,97 mA/ cm<sup>2</sup> e FF de 44%. O melhor resultado obtido no trabalho foi para concentração de 1% *wt*, resultando em  $V_{oc}$  de 0,6 V e eficiência de conversão de 2,11%. Conclui-se que existe grande dependência da cristalização, interação das cadeias e separação de fase na camada ativa, dependentes da concentração da camada ativa (BEAK, *et al.* 2009).

Dennler, *et al.*, 2009, fala da influência da massa molar ( $M_w$ ) dos compostos, da aplicação de aditivo, tratamento térmico e secagem do solvente. Seus resultados mostram que alguns parâmetros podem ajudar na eficiência de conversão das OPV, como por exemplo, secagem lenta da camada ativa (após deposição) melhora a ordem da mistura de P3HT: PCBM resultando em maior mobilidade de cargas, mais alto FF e reduzida resistência em série. O tratamento térmico proporciona melhor organização na configuração da criação e extração dos portadores de cargas da mistura. A utilização de aditivos na solução da camada ativa que criam melhor ordem da mistura, auxilia a obtenção de maior mobilidade de buracos e aumenta o tempo de vida dos portadores de carga resultando na melhora da rede cristalina do P3HT. O efeito da  $M_w$  do polímero P3HT mostra que baixo  $M_w$  tem o papel de iniciar ou

facilitar o crescimento da fibra cristalina do polímero durante um tratamento térmico, levando a um grande número de pequenos cristais. Altas  $M_w$  produzem alto emaranhado na rede do polímero reduzindo o efeito do tratamento térmico. Ballantyne, *et al.*, 2008 confirma essas afirmações e ainda acrescenta que alto  $M_w$  pode causar também a diminuição do FF dos dispositivos FV e que outros pontos podem ser indicativos de efeitos do  $M_w$  dos polímeros. Como conclusão ambos admitem que o  $M_w$  do P3HT deve estar num intervalo de 30.000 à 70.000, resultando em misturas altamente cristalinas (formada por P3HT de baixa  $M_w$ ) interligados com P3HT de alto  $M_w$  (DENNLER, *et al.*, 2009), (BALLANTYNE, *et al.*, 2008).

## **2.2. MATERIAIS DA CAMADA BUFFER**

A aplicação de óxidos metálicos como camada *buffer* dos dispositivos está sendo cada vez mais investigado e com isso muitos estudos estão sendo publicados. Em especial ZnO tem se mostrado bastante atrativo para esta função devido a sua alta transparência, condução elétrica e baixo custo (BHOSLE, *et al.*, 2007) (OWEN, *et al.*, 2007).

Park e sua equipe (PARK *et al.*, 2009) aplicaram NP de ZnO como camada *buffer* nos dispositivos FV e ainda substituíram o eletrodo ITO por ZnO dopado com Al (AZO). A estrutura do dispositivo foi de VIDRO: AZO/ ZnO/ P3HT: PCBM/ Au. Os dispositivos foram construídos com e sem a camada *buffer* de ZnO para avaliar a importância dessa camada. Foram obtidos os seguintes resultados: células sem camada de ZnO resultaram em  $V_{oc}$  de 126 mV e FF de 25,6%, já células com camada de ZnO tiveram uma melhora nesses valores para  $V_{oc}$  de 177 mV e FF de 29,9%. Valores retirados da curva IV apresentada na Figura 13. Os resultados indicam que a camada de ZnO fornece a célula solar orgânica uma maior eficiência de conversão.

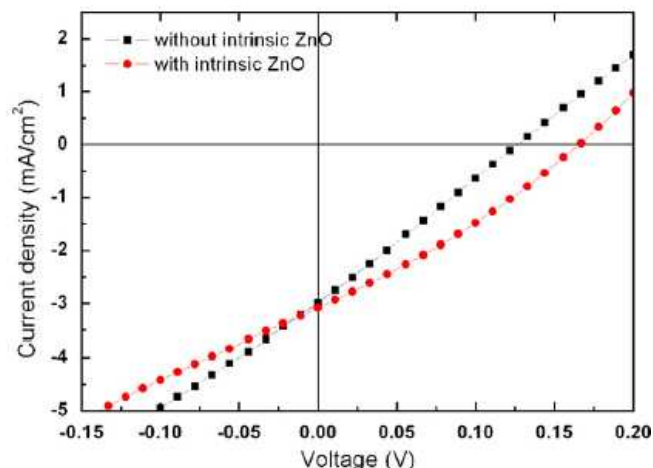


Figura 13: Curva IV das células OPV, com (bola) e sem (quadrado) a camada *buffer* de ZnO – sob iluminação (PARK, *et al.*, 2009)

Hu e parceiros (Hu, *et al.*, 2012) publicaram estudo mostrando a mudança na eficiência de conversão de dispositivos OPVs após a aplicação de NP de ZnO. Os dispositivos construídos seguiram a seguinte estrutura: VIDRO: ITO/ ZnO/ P3HT: PCBM/ MoO<sub>3</sub>/ Ag, com área ativa de 0,04 cm<sup>2</sup>. Inicialmente foram depositadas apenas as NP ZnO e num segundo método foi feita uma deposição de zinco precursor para pré revestimento das NP ZnO. O melhor resultado obtido foi para o segundo caso com valores de  $V_{oc}$  de 0,57 V;  $J_{sc}$  de 10,62 mA/cm<sup>2</sup>; FF de 59% e  $\eta$  de 3,6%. Enquanto que para os dispositivos sem zinco precursor obteve-se,  $V_{oc}$  de 0,55 V;  $J_{sc}$  de 8,77 mA/cm<sup>2</sup>; FF de 56% e  $\eta$  de 2,8%. Para análise da melhor morfologia e rugosidade dos filmes de NP ZnO foram pré-depositados zinco precursor em cinco diferentes concentrações de soluções do ZnO, sendo: 2 mg/ mL (caso 1); 6 mg/ mL (caso 2); 12 mg/ mL (caso 3); 15 mg/ mL (caso 4); 18 mg/ mL (caso 5). No caso de OPV de heterojunção *bulk* a morfologia grosseira dos filmes aumenta a área interfacial do ZnO, proporcionando miscigenação e mais eficiente dissociação dos éxcitons e logo melhora no desempenho dos dispositivos (CHO, *et al.*, 2011) (MATUROVÁ, *et al.*, 2009). Esse dado pode ser confirmado com os resultados de rugosidade (RMS) dos filmes e de eficiência de conversão. Sendo para caso 1:  $\eta$  de 1,1 % e RMS de 1,45; caso 2:  $\eta$  de 2,1 % e RMS de 1,79; caso 3:  $\eta$  de 2,5 % e RMS de 2,43; caso 4:  $\eta$  de 3,6 % e RMS de 3,59 e caso 5:  $\eta$  de 3,2 % e RMS de 9,18. As curvas IVs que dão origem a esses valores estão representadas na. Esse trabalho

mostra a importância da função trabalho das NP de ZnO no dispositivo e também da sua morfologia de filme (HU, *et al.*, 2012).

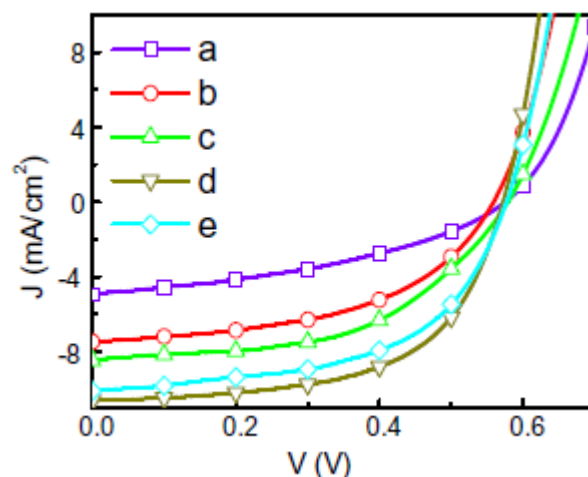


Figura 14: Curvas IVs para células OPV preparadas com diferentes concentrações de zinco precursor, sendo: (a) 2 mg / mL, (b) 6 mg / mL, (c) 12 mg / mL, (d) 15 mg / mL, e (e) 18 mg / mL (HU, *et al.*, 2012).

### 2.3. SUBSTITUIÇÃO DO ELETRODO TRANSPARENTE ITO

O principal motivo da substituição do eletrodo ITO é pelo fato de o índio ser um metal raro e de alto custo. O artigo publicado por Emmott, *et al.*, 2012 mostra estudo sobre a substituição do eletrodo transparente ITO por outros materiais semicondutores e transparentes. São estudados quatro promissores materiais para a troca, levando em conta seu custo e tempo de vida no dispositivo. Nos resultados pode-se observar que o desempenho dos dispositivos com esses materiais ainda é inferior ao de células com ITO, porém consegue-se reduzir o tempo em que o valor de energia gasta para fabricação é “reembolsada” (Energy Pay-Back Time - EPBT), diminuindo o custo financeiro do dispositivo e proporcionando maior flexibilidade (EMMOTT, *et al.*, 2012).

---

## CAPÍTULO III

### 3. OBJETIVO GERAL

A motivação para o estudo de OPV surge do interesse de uma alternativa de baixo custo às rotas atuais para a conversão de energia solar. Os benefícios da OPV incluem a fabricação com baixo consumo de energia, reduzidos custos de manufatura, possibilidade de fabricação em grandes áreas através de métodos de impressão da indústria gráfica dando origem a produtos flexíveis e leves. O intenso desenvolvimento da OPV durante os últimos anos tem aumentado significativamente a eficiência e a vida média operacional destes dispositivos. Contudo, muitos aspectos da tecnologia devem ainda ser melhorados para que produtos cheguem ao mercado.

O objetivo geral desse trabalho é estudar o impacto na eficiência de fotoconversão de células fotovoltaicas orgânicas (OPV) através da variação dos parâmetros físico-químicos de fabricação e a introdução de novos materiais semicondutores. Para tanto, os seguintes aspectos foram abordados:

- Ajuste de parâmetros experimentais para célula solar fotovoltaica de heterojunção *bulk* P3HT:PCBM;
- Uso de nanopartículas de ZnO e PEDOT:PSS condutor como *buffer* para maximizar a coleta de portadores de carga positiva;
- Células fotovoltaicas flexíveis;
- Introdução de novos materiais semicondutores na camada ativa em estruturas de heterojunção *bulk*;
- Substituição do óxido de índio e estanho (ITO) por PEDOT: PSS condutor como catodo.

## CAPÍTULO IV

### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1. MATERIAIS

Como substrato das células fotovoltaicas construídas foram utilizados, vidro recoberto com ITO (CORINING EAGLE™) com resistência pelicular de 7-10  $\Omega/\square$ , PET recoberto com ITO (Sigma-Aldrich) com resistência de folha de 45  $\Omega/\square$  e vidro (PGO-Praezisions Glas & Optik GmbH).

Os compostos e reagentes utilizados e algumas de suas propriedades são listados na Tabela 3 e foram adquiridos de fontes comerciais.

Tabela 3: Tabela dos materiais utilizados no trabalho, contendo sua marca, grau de pureza e massa molar.

Compostos / Reagentes	Origem	Pureza	Massa Molar
PEDOT: PSS VpAl4083	Clevios™ H.C. Starck		
PEDOT: PSS PH 500	Clevios™ H.C. Starck		
PC <sub>70</sub> BM [6,6] – phenyl C <sub>70</sub> – butyric acid methyl ester	Sigma-Aldrich	>99,5%	910,90 g/mol
PC <sub>70</sub> BM	Ossila	99%	1031 g/mol
P <sub>3</sub> HT - Poly (3-hexylthiophene)	Sigma-Aldrich	99,995%	25-35 g/mol
Al – Alumínio	BALZERS	100,00%	
DBO - Dibromooctano	Sigma-Aldrich	98%	272,03 g/mol
CB - Clorobenzeno	Sigma-Aldrich	99,80%	
DCB - 1,2-diclorobenzeno	Sigma-Aldrich	99%	

Os compostos, *Tetraazaporphyrins* (TAPCu-52) e NEPEOXA mostrados na Figura 15 foram sintetizados, respectivamente, por *Holger et. al.* da Universidade de Exter (HOLGER, *et al.* 2001) e por Cristiano *et.al.* da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) (CRISTIANO, *et al.*, 2005) e foram gentilmente cedidos para a realização desse trabalho.

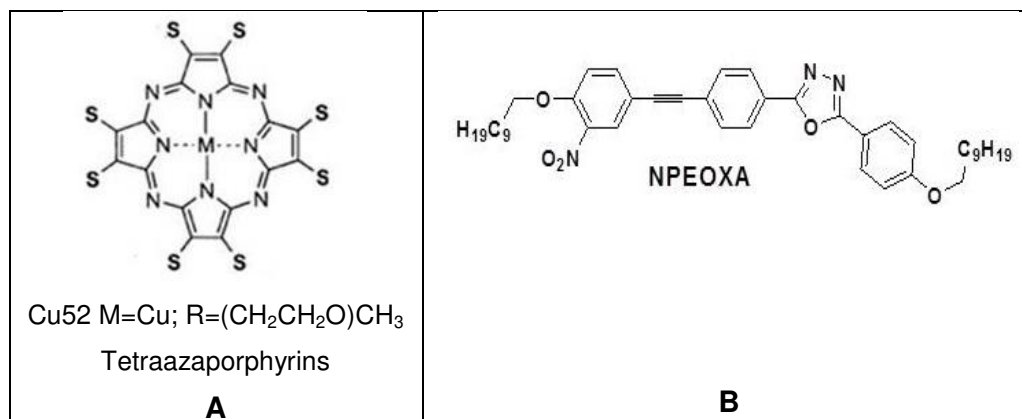


Figura 15: Materiais cedidos por *Holger et al.*, TAPCu-52 (a) e por *Cristiano et al.*, NPEOXA (b) para realização do trabalho.

#### 4.1.1. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ZNO

Foram sintetizadas nanopartículas de ZnO. O óxido de zinco nanoparticulado foi preparado de acordo com o protocolo de síntese descrito por *Hynchul, et al.* (2011). Preparou-se uma solução de KOH (1,48 g/mol) em metanol (65 mL) que ficou em agitação magnética por 30 minutos. Para um balão (250 mL) transferiu-se a solução de acetato de zinco dihidratado (2,95 g) em metanol (125 mL). A solução foi agitada magneticamente por 10 minutos a 65 °C. Adicionou-se, então, a solução metanólica de KOH e a agitação foi continuada por 150 minutos a 65 °C. Após este procedimento a agitação e aquecimento foram cessados para total precipitação do soluto, durante 15h. A amostra foi lavada, em centrifuga (HANIL Combi – 514R) a 4000 *rpm*, por 20 minutos e duas vezes por 10 minutos a 23 °C. O pó branco obtido foi disperso em acetona e etileno glicol (1:5 v/v) e mantido sob agitação em *vortex* durante uma semana para total dispersão, resultando em uma solução transparente. O produto da reação foi caracterizado por espectroscopia UV-Vis, microscopia de força atômica (AFM), difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

### 4.2. MÉTODOS

#### 4.2.1. GRAVAÇÃO DO ANODO (ITO)

Os substratos de vidro e PET (flexível) recobertos com ITO foram previamente cortados nas dimensões de 7X 7 cm. O procedimento de limpeza por imersão teve a seguinte sequência: detergente (*extran*) 5% em água, acetona e álcool isopropílico,

em ultrassom por 10 minutos à temperatura de 60°C e secos com ajuda de pistola de N<sub>2</sub>. Na sequência foi aplicado o método de fotolitografia para gravar a geometria dos dispositivos. A fotolitografia é feita com fotoresiste AZ111 Microchemical depositado por *spin coating* (Specialty Coating Systems – G3P) a 3000 rpm por 30 segundos (Figura 16– passo 2) e submetido à cura em placa térmica à 100°C por 10 minutos. A gravação do dispositivo foi feita por exposição numa máquina expositora com lâmpada ultravioleta ( $\lambda$  entre 200 a 400 nm) com energia de 2,2 mW/cm<sup>2</sup> durante 6 minutos (Figura 16 – passo 3). Na sequência, foi realizada a revelação feita por imersão em solução do revelador AZ303 Microchemical e água destilada numa concentração de 1:3 por 1 minuto e cura de 30 minutos a 80°C (Figura 16 – passo 4) em estufa para que o fotoresiste ainda presente na estrutura supere o ataque químico feito posteriormente. O ataque químico é feito por corrosão (Figura 18) com pasta de ZnO em pó e água que é depositado sobre todo o substrato e mergulhado em uma solução de ácido clorídrico e água na concentração de 1:10 por aproximadamente 15 segundos (Figura 16 – passo 5). Finalmente, os substratos são lavados com água deionizada, acetona, álcool isopropílico e secos com jatos de ar (Figura 16 – passo 6). Ao finalizar esta etapa os substratos são cortados nas dimensões das células 1,5 X 2,0 cm (marcadas pela fotolitografia), conforme ilustrado na Figura 17b.

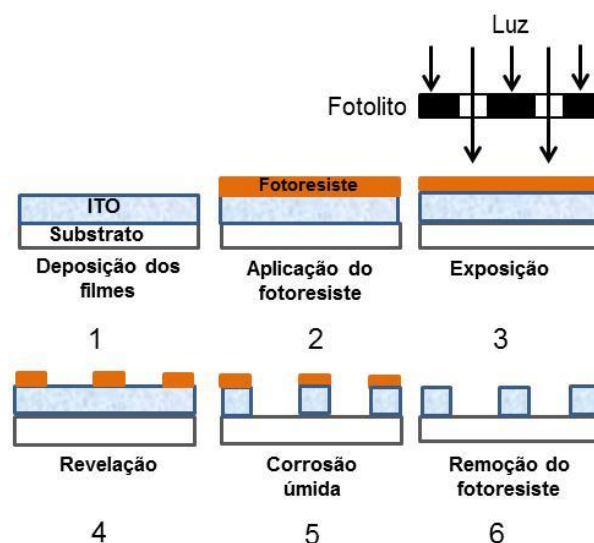


Figura 16: Esquema com as etapas do processo de gravação do anodo (ITO) por fotolitografia.

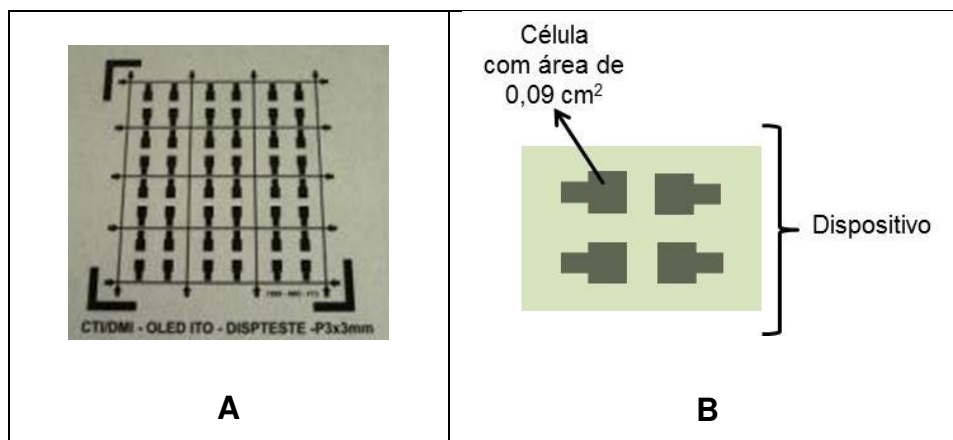


Figura 17: Fotolito (máscara) utilizado para definir os padrões do anodo (ITO) por fotolitografia (a); detalhe mostrando a geometria da célula fotovoltaica com quatro dispositivos de  $0,09 \text{ cm}^2$  cada (b).



Figura 18: Aplicação da pasta de Zn sobre substrato e momento em que ocorre a corrosão quando mergulhado na solução de HCl diluído.

#### 4.2.2. DEPOSIÇÃO DAS CAMADAS DAS CÉLULAS OPV

Para deposição de PEDOT e nanopartículas de ZnO foi necessário inicialmente aplicar tratamentos de superfície com plasma de  $\text{O}_2$  e aminopropil-trietoxissilano (APTS) Sigma-Aldrich, pureza 99% depositado com haste flexível de algodão e cura de  $60^\circ\text{C}$  por 20 minutos. A deposição do PEDOT: PSS e nanopartículas de ZnO foi feita por *spin coating* (Specialty Coating Systems – G3P) a 3000 rpm por 40 segundos e cura na estufa a vácuo a  $120^\circ\text{C}$  por aproximadamente 15 horas. Até este momento, todo o processo foi feito em sala limpa classe 10.000.

A preparação e deposição da camada ativa é feita dentro de uma câmara de gás inerte, *glove box* (LABmastersp /MBRAUN 20G) sob atmosfera de pureza elevada de argônio (Air Products Brasil, BIP® – X50S), volume máximo de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) durante o processo foi de 10 ppm e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 1 ppm. A solução da camada ativa aplicada por heterojunção *bulk*, foi preparada na proporção 1:1,3 de material tipo-p e

tipo-n respectivamente (solução de 1 %wt) com 2,5% wt de aditivo 1,8-dibromooctano (DBO). A solução ficou sob agitação em *vortex*, (IKA MS3digital), durante aproximadamente 12 horas e ultrassom (COLE-PARMER 8890) por 1 hora a 35°C e filtrada com filtro membrana 0.22  $\mu\text{m}$  PTFE (Millex<sup>TM</sup>– Millipor). A deposição foi realizada via *spin coating* 800 rpm por 30 segundos e cura a 130°C por 1 hora em placa de aquecimento (IKA RH *digital* KT/C *safety control*). Posteriormente as estruturas foram colocados em um porta amostra e foi feito tratamento químico com vapor do solvente DCB por 12 horas (JO, et al. 2009) (Figura 19) e tratamento térmico em estufa (SOLAB) a 130°C por 1 hora.

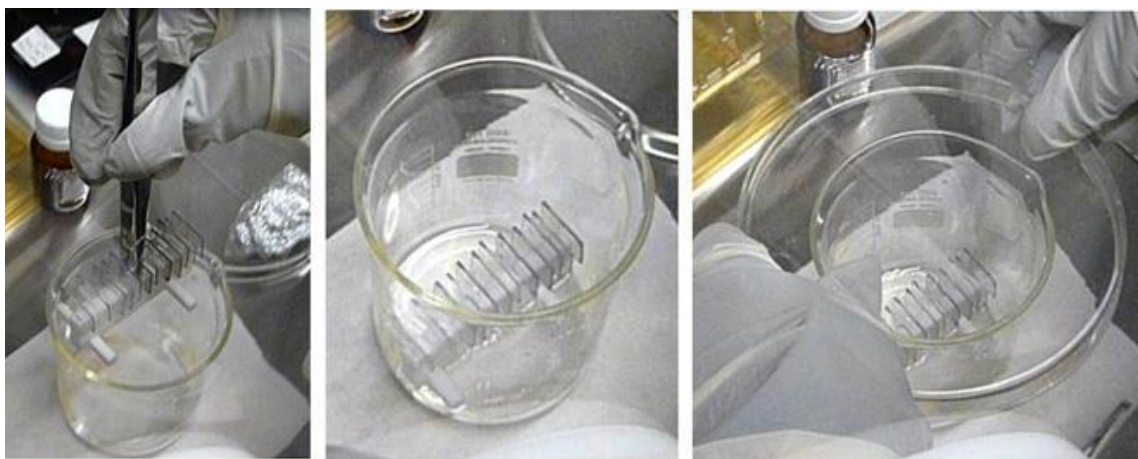


Figura 19: Estrutura utilizada para aplicação do tratamento químico.

Os substratos foram colados sobre uma máscara de sombra obedecendo ao alinhamento dos dispositivos (Figura 20a), e colocados no porta amostra da evaporadora térmica (Figura 20b), para a etapa de evaporação do catodo de metal alumínio (Al), que foi então evaporado usando 2 A de corrente a  $6 \times 10^{-6}$  mbar de pressão.

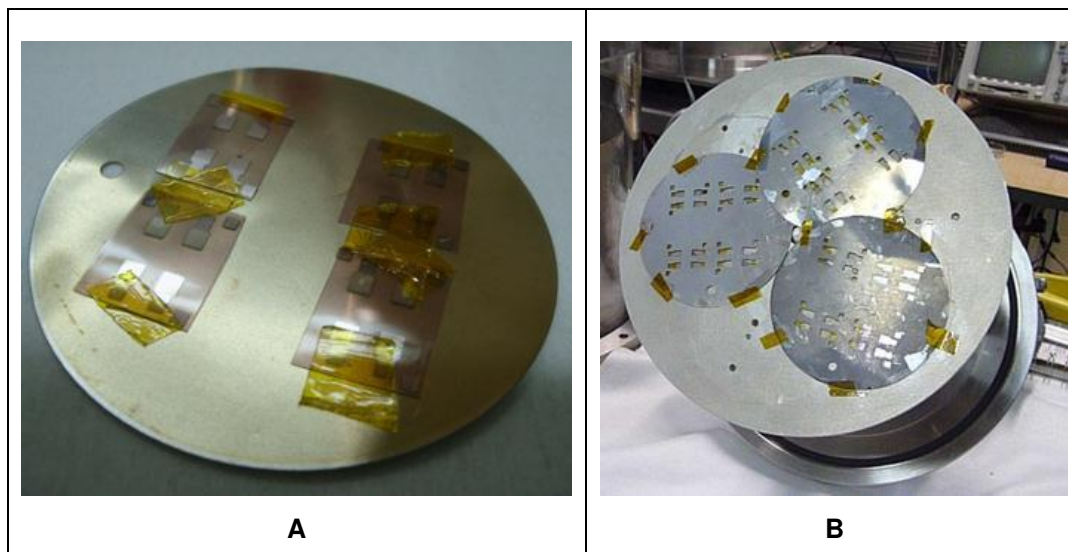


Figura 20: Substratos alinhados a máscara de sombra (a); substratos dispostos no porta amostra da evaporadora térmica (b).

#### **4.2.3. OBTENÇÃO DE FILMES DE PEDOT CONDUTOR POR SPRAY PARA SUBSTITUIÇÃO DO ITO**

Foram testados dois métodos de deposição por *spray* sendo, manual e ultrassônico e foram depositadas duas diferentes soluções, uma de PEDOT: PSS (Clevios PH500, H.C. Starck) aquoso puro e outra de solução de PEDOT: PSS com adição de 20% v/v de N-metil pirrolidona (NMP). Foram testadas as duas soluções e os dois diferentes métodos para análise da melhor funcionalidade para aplicação nos OPV. Antes da deposição as soluções foram homogeneizadas por 1 hora em ultrasson Cole-Parmer 8890. Este procedimento foi repetido sempre antes das deposições, no caso de formação de espuma foi necessário que a solução repousasse. Para experimentos em *spray* ultrassônico foi utilizado sistema de deposição ExactaCoat (Sonotek Corp., Milton, USA) com bico Accumist™ (Figura 21a) e para *spray* manual foi utilizado um aerógrafo modelo Arprex alfa 4 (Arprex alfa 4 Majan Comercial, São Paulo) propelido por nitrogênio a pressão de 20 psi. (Figura 21b). A temperatura de deposição foi controlada por placa de aquecimento fixa ao sistema ultrassônico ou por chapa de aquecimento para o sistema manual. Depois da deposição das soluções de PEDOT: PSS, os filmes foram submetidos à cura de 150°C durante uma noite em estufa. Algumas amostras de filmes, das duas diferentes

soluções, foram selecionadas para pós-tratamento químico com etileno glicol (EG) feito por imersão por 3 minutos e cura de 2 horas a 80°C em estufa.



Figura 21: Equipamento de deposição por spray e parâmetros de deposição para spray ultrassônico (a) e para spray manual (b).

### 4.3. MÉTODOS DE ANÁLISE

#### UV-VIS-NIR

Análises de absorção e transmissão em solução e filme foram feitas usando um espectrômetro UV-Vis-NIR (Perkin Elmer *Instrument* Lambda 900). Utilizou-se cubetas de quartzo (Qualividros distribuidoras LTDA – tipo QS-4) e substratos de quartzo (PGO-Praezisions Glas & Optik GmbH).

#### FLUORESCENCIA

Espectros de fluorescência foram adquiridos em espectrofluorímetro (Perkin Elmer precisely – LS45).

#### MICROSCOPIA ÓPTICA

A técnica de microscopia óptica foi empregada para análise da superfície dos filmes. Foi utilizado microscópio Olympus B51x (Olympus Corp., USA) com e sem luz polarizada, dependendo do filme analisado.

---

### *MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)*

As imagens de AFM foram realizadas utilizando um microscópio modelo EasyScan 2 (Nanosurf AG, Liestal Switzerland), aplicando o método de contato intermitente (*tapping*), para análises morfológicas dos filmes de todas as camadas dos dispositivos construídos. As imagens de AFM obtidas foram analisadas utilizando o Software WSxM 5.0 Nanotec Electronica S.L. (HORCAS, *et al.*, 2007).

### *MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)*

As micrografias foram obtidas do ILLNS do Sincontron no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do LNNano. Usou-se um microscópio SEM FEG (Microscópio Eletrônico com Emissão de campo) modelo JSM 6330F da JEOL.

### *DEKTAK*

Análises de espessura dos filmes foram realizadas através de Dektak XT Bruker com ponteira de 2  $\mu\text{m}$  de diâmetro e área de varredura de 1mm.

### *DIFRAÇÃO DE RAIOS X*

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas no Instituto de Química de Araraquara na Universidade Estadual Paulista (UNESP). O equipamento utilizado foi um Difratorômetro de anodo rotatório RIGAKU RINT2000 42 kV/120 mA, e o intervalo usual de varredura  $2\theta$  foi de 20 até 80 graus, com passo de 0,02s.

### *VAN DER PAUW – QUATRO PONTAS*

Medidas de resistência foram feitas usando o método de resistividade quatro pontas (van der Pauw) com analisador modelo B1500A (Agilent, USA) acoplado a uma estação de sonda modelo 6400 (Micromanipulator Co., Carson City, USA). Para análise nos filmes com dimensões de 1,5 X 2,0 cm (retangular), foram feitos pontos de contatos elétricos com cola prata (Balzers) e cura de 100°C por 20 minutos em estufa (SOLAB), nas quatro pontas do filme. Inicialmente foram feitas as medidas de continuidade.

---

## *VOLTAMETRIA CICLICA*

As propriedades eletroquímicas dos materiais foram investigadas por voltametria cíclica em solução, para cálculo dos níveis de HOMO e LUMO do material NPEOXA. Foi utilizado como eletrólito suporte DCM (1 mM) com TBAPF6 e velocidade de varredura de 100 mV.s<sup>-1</sup> com uma célula de três elétrodos. Um eletrodo de disco de carbono vítreo e disco de platina (Pt) foram usados como eletrodos de trabalho e contra, respectivamente, e um eletrodo de fio de platina como eletrodo de referência. As medidas foram realizadas usando potenciostato/galvanostato Autolab da Metrhom.

### **4.4. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS**

A caracterização elétrica e as medidas de eficiência das células fotovoltaicas construídas foram realizadas utilizando-se um simulador solar modelo SS-1.0 KW (Sciencetech Inc.London, Canadá) com filtros AM 1.5G (1000 W.m<sup>2</sup>) calibrada com uma célula fotovoltaica de referência de silício modelo SRC-1000-TC-QZ (VLSI Standards, San Jose). As medidas I x V (corrente x tensão) foram obtidas usando-se um eletrômetro modelo 2410-C (Keithley) operado via computador por meio de placa GPIB-USB-HS (National Instruments) e utilizando-se o programa TRACER 2 (RERA Systems) versão 2.0 54.0. Para estabelecimento dos contatos elétricos das células fotovoltaicas foi construído, um porta amostra de cobre com contatos feitos em ouro conforme

Figura 22.

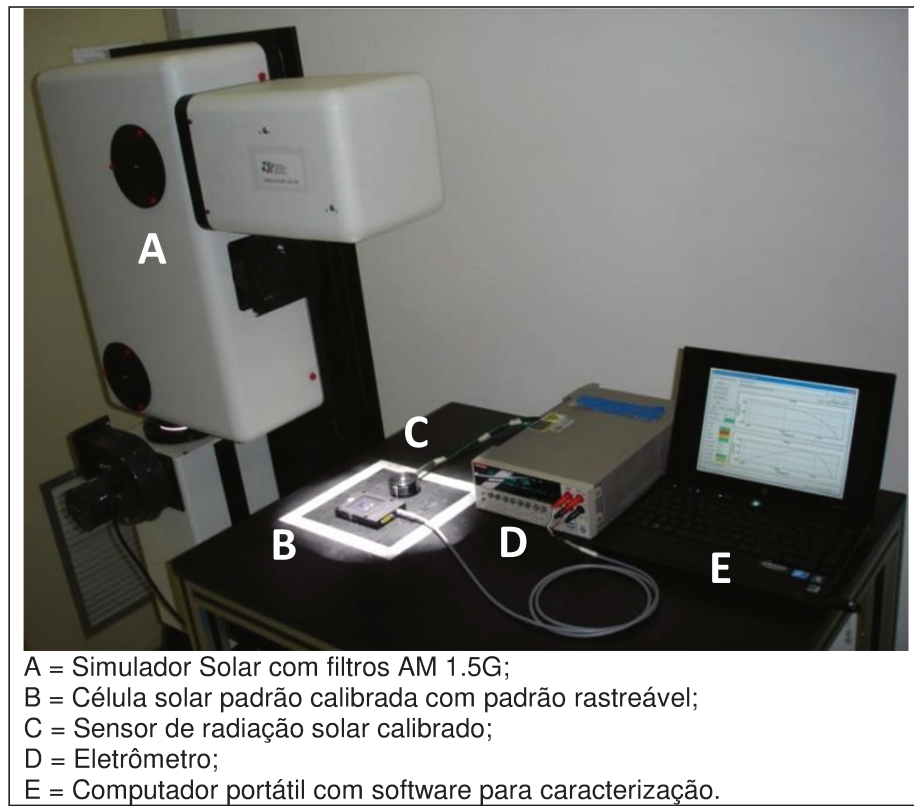


Figura 22: Fotos da montagem experimental mostrando o sistema de caracterização elétrica para células solares através de luz solar simulada.

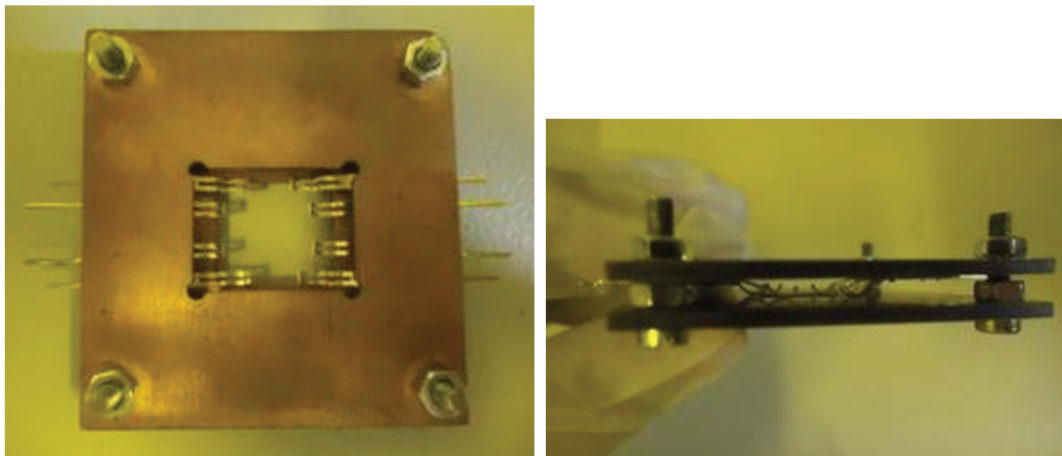


Figura 23: Porta amostra de cobre com contatos de ouro.

## CAPÍTULO V

### 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Num primeiro momento, foi escolhida uma estrutura padrão para o trabalho, que representa o melhor resultado em eficiência de conversão para OPV até o momento (~5 %), utilizando materiais comerciais conforme a Figura 24.

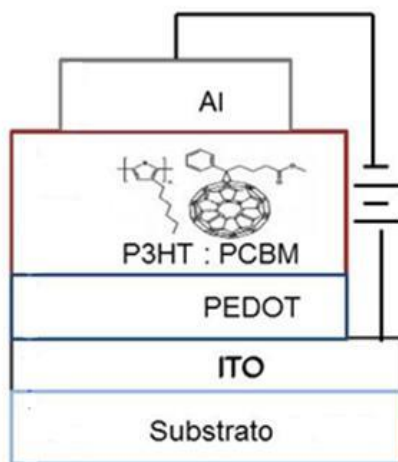


Figura 24: Estrutura do dispositivo FV construído inicialmente no trabalho, com materiais padrão.

Para fabricação das células solares foi utilizado o método de *spin-coating* (Figura 25), que é a técnica comumente utilizada para a fabricação de OPV em laboratório.

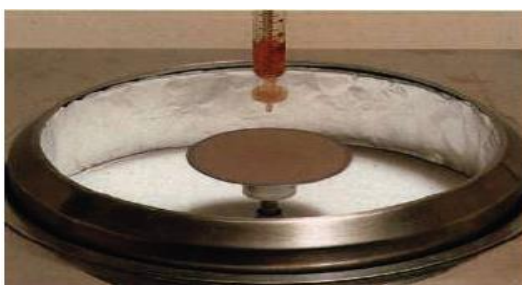


Figura 25: Foto mostrando a deposição de materiais em solução por spin-coating.

Algumas gotas são adicionadas sobre o substrato fixado com vácuo que é girado controlando-se a aceleração, velocidade e tempo. A espessura é dependente da velocidade em rotações por minuto (RPM), tempo e viscosidade da solução, lembrando que a espessura é muito importante em OPV, principalmente na camada *buffer* (PEDOTs e ZnO) e camada ativa. Utilizando essa técnica de deposição é possível construir dispositivos rapidamente para avaliar novos materiais e estudar o

ajuste dos parâmetros elétricos que influenciam o desempenho a eficiência externa do OPV.

### **5.1. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA DEPOSIÇÃO DO PEDOT**

Durante as deposições do PEDOT, observou-se o aparecimento de cometas, que são raios/defeitos que ocorrem depois da deposição do material, mesmo com o tratamento de superfície de plasma de  $O_2$ . Para melhor adesão do material no substrato decidiu-se, então, fazer um novo tratamento de superfície com aminopropiltietoxissilano (APTS), além de alterar as rotações de deposição que foram feitas a 1.500 rpm, 2000 rpm e 3000 rpm, todas depositadas por 30 segundos. A melhor condição de deposição foi escolhida sendo 3000 rpm por 30 segundos, que resultou em filmes homogêneos e sem a presença de cometas.

### **5.2. LIMPEZA, FOTOLITOGRAFIA E CORROSÃO**

Para boa qualidade dos dispositivos o primeiro passo é a limpeza feita no substrato, de fundamental importância, pois resíduos podem causar defeitos nos filmes depositados. Após a limpeza o processo de fotolitografia (corrosão) é aplicado para remoção do ITO em algumas áreas para evitar problemas de curto-circuito e delimitar a geometria proposta para as células/dispositivos, que é determinada para facilitar a caracterização e a comparação entre eles. Como resultado da fotolitografia obteve-se uma placa com dimensão de 7X7 cm contendo 48 dispositivos separados em 12 dispositivos com 4 células cada (Figura 26).

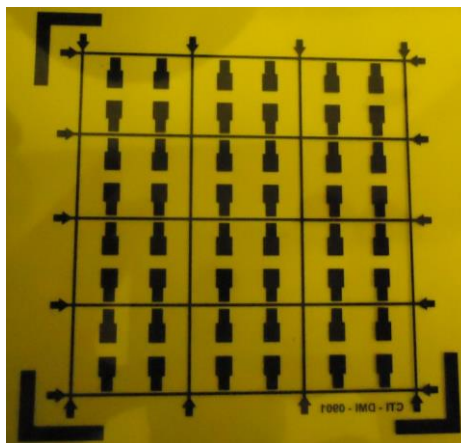


Figura 26: Fotolito com geometria dos dispositivos, contendo 12 dispositivos com 4 células cada, num total de 48 células.

Para finalizar a montagem dos dispositivos foi depositado o eletrodo catodo Al em evaporadora térmica. As espessuras dos filmes foram de aproximadamente 170 nm, confirmadas por análise feita em Dektak (Figura 27). Para fazer a análise de espessura do filme, foi feita deposição do Al sobre substrato com uma tira de fita (fita kapton), para que fosse possível a existência de um degrau após a deposição.

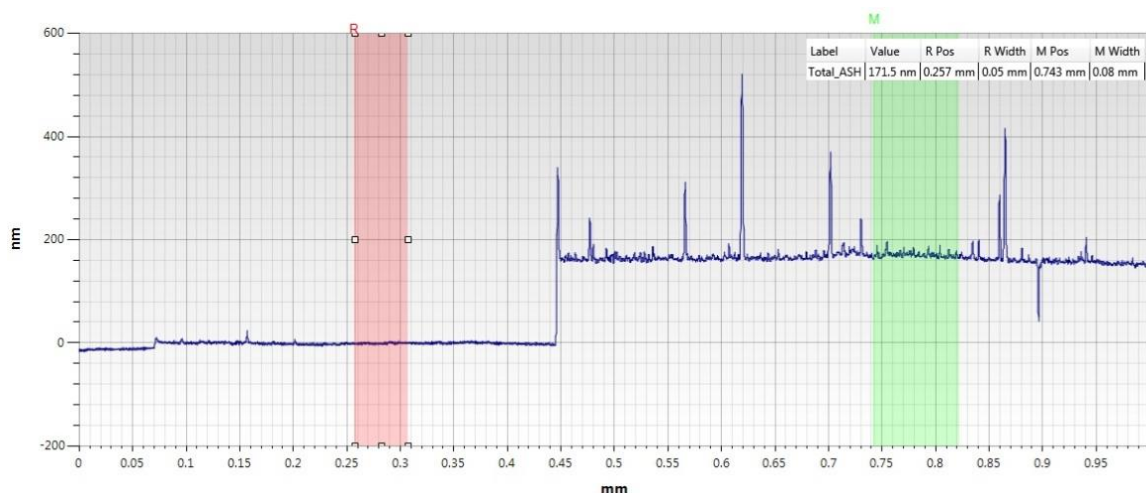


Figura 27: Dados gerados através de Dektak, para análise da espessura dos filmes de Al depositados em evaporadora térmica.

### 5.3. AJUSTE DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS PARA CÉLULA SOLAR FOTOVOLTAICA DE HETEROJUNÇÃO BULK P3HT: PC70BM

Para melhor avaliação do processo de fabricação e aperfeiçoamento das células construídas, foram realizadas modificações em alguns parâmetros. As etapas de ajustes estão especificadas nos tópicos abaixo. Toda a etapa de resultados foi discutida seguindo estes tópicos, mostrando as mudanças realizadas durante o estudo e os resultados que tais alterações causaram no produto final:

- a) Caracterização e estudo da morfologia dos materiais utilizados na camada ativa e da heterojunção *bulk*;
- b) Preparo e ajuste da solução da camada ativa;
- c) Espessura da camada ativa;
- d) Ajuste de deposição da camada *buffer*;
- e) Aplicação de tratamento térmico e químico.

Os ajustes aplicados para melhora dos resultados das células OPV foram feitos com a camada ativa contendo os materiais P<sub>3</sub>HT e PC<sub>70</sub>BM em solução da heterojunção *bulk*. Essa composição inicial para heterojunção *bulk* foi escolhida pelo fato de ser atualmente a mistura de materiais em que se obteve melhores resultados em OPV de aproximadamente 5 % (DANTE *et al.*, 2008); (Li, *et al.* 2007) (KIM, *et al.*, 2006) (LI, *et al.*, 2005) (SCHILINSKY *et al.*, 2002).

Os dispositivos testados inicialmente foram construídos com a seguinte configuração: substrato vidro com ITO, camada *buffer* (PEDOT: PSS VpAl 4083) e camada ativa de heterojunção *bulk* P<sub>3</sub>HT como material tipo p (doador) e PC<sub>70</sub>BM (Aldrich) como material tipo n (aceptor) e como aditivo na camada ativa DBO.

Os níveis de energia (HU, *et al.*, 2012) (BEAK, *et al.*, 2009) e as moléculas dos materiais aplicados neste dispositivo estão representados na Figura 28.

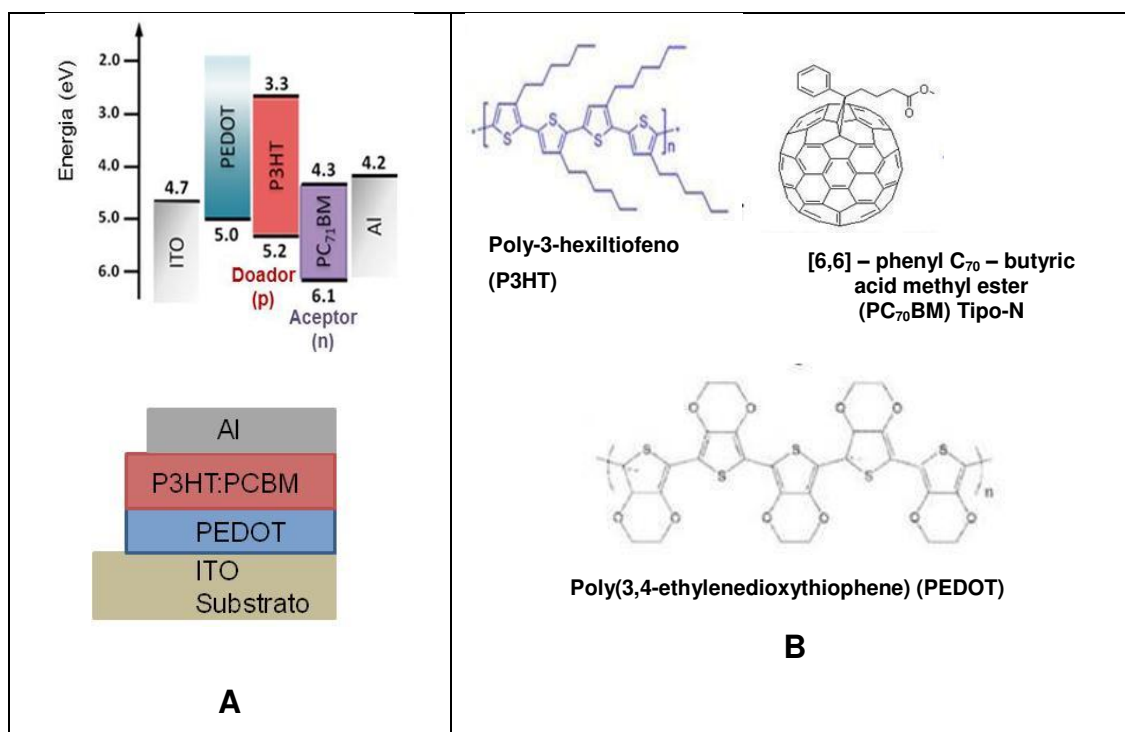


Figura 28: Diagrama do nível de energia para a BHJ da camada ativa P<sub>3</sub>HT: PC<sub>70</sub>BM, utilizando PEDOT: PSS (VpAl4083) na camada *buffer* e estrutura do dispositivo (a); estrutura molecular PC<sub>70</sub>BM e P<sub>3</sub>HT (b).

### 5.3.1. Caracterização e estudo da morfologia dos materiais utilizados na camada ativa e da heterojunção *bulk*:

Para que dispositivos fotovoltaicos orgânicos tenham uma eficiente energia de conversão são necessários alguns pontos: a absorção da mistura (P3HT: PCBM) deve casar com a do espectro solar; o número de éxcitons formados após a absorção deve ser elevado; alta transferência de elétrons e bom transporte, mobilidade e coleta de cargas.

Para iniciar a caracterização dos materiais foram feitos espectros com o equipamento de UV-VIS-NIR para obter a absorção de cada um dos materiais da camada ativa e da heterojunção *bulk* (Figura 29).

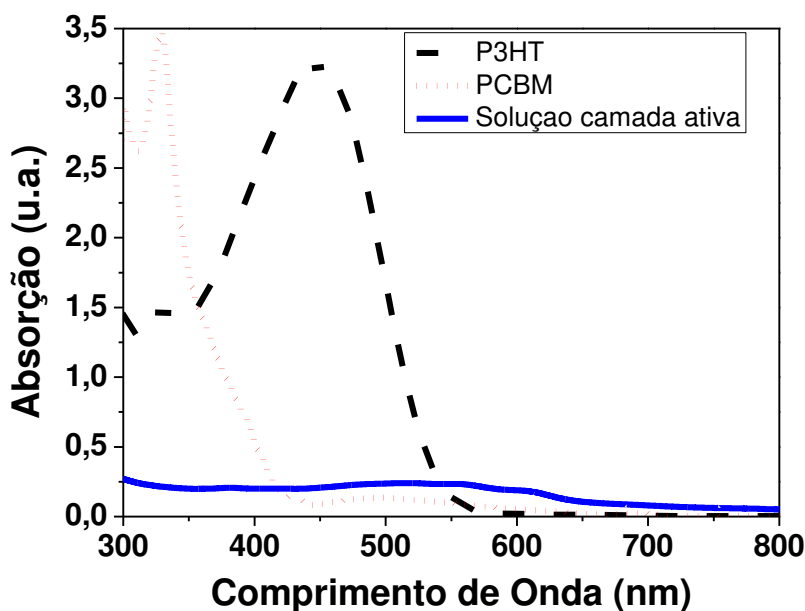


Figura 29: Espectro de absorção do polímero conjugado P<sub>3</sub>HT em clorofórmio (1:1) (linha tracejada preta), do fulereno PC<sub>70</sub>BM em clorofórmio (1:1) (linha pontilhada vermelha) e da camada ativa (P<sub>3</sub>HT/PC<sub>70</sub>BM 1: 3 – 1%wt) (linha contínua azul), feitos em cubeta de quartzo.

O P3HT absorve na região visível do espectro e os éxcitons resultantes são dissociados por rápida transferência de elétrons para o PC<sub>70</sub>BM, assim as cargas são geradas na interface doador/aceptor e o transporte de buracos ao longo do P3HT e elétrons do PC<sub>70</sub>BM faz com que as cargas sejam coletadas nos eletrodos (DANTE *et al.*, 2008).

É possível observar que a faixa de comprimento de onda da heterojunção *bulk* é muito maior do que a dos materiais separadamente, sendo que o P3HT cobre uma faixa de 300-550 nm e o PC70BM a faixa de 300 – 430 nm e na junção abrange uma área total de 300-800 nm.

Outra caracterização feita foi a por espectrometria de fluorescência dos compostos, para verificar a existência de fluorescência e *quenching* de fluorescência que ocorre quando a fluorescência de um material é diminuída ou desaparece quando em mistura com outro material (Z. LIU, *et al.*, 2008). Neste trabalho essa mistura ocorre entre P3HT: PC<sub>70</sub>BM na *bulk*.

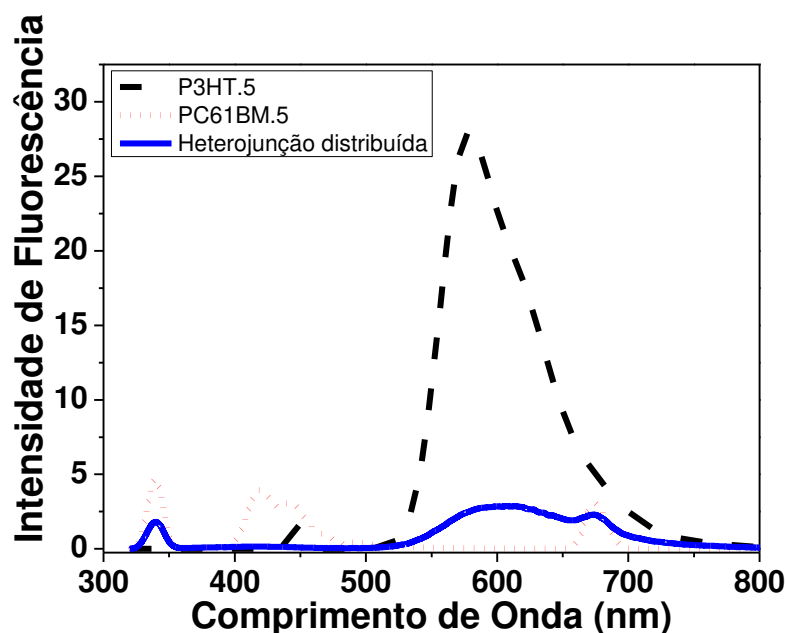


Figura 30: Espectro de fluorescência do composto P3HT (linha tracejada preta) e do PCBM (linha pontilhada vermelha) e da solução da heterojunção *bulk* (linha contínua azul).

Pode-se observar no espectro (Figura 30) a existência de *quenching* de fluorescência para os materiais quando na região da heterojunção *bulk* (linha contínua azul). Para PC<sub>70</sub>BM, quando puro apresenta fotoluminescência em comprimento de onda de 410 nm com excitação de aproximadamente 4 u.a. e quando em solução essa emissão desaparece. O mesmo pode ser observado para o polímero conjugado P3HT que apresenta fotoluminescência em um comprimento de onda de 600 nm com excitação em aproximadamente 27 u.a. e na heterojunção *bulk* esse valor cai para

aproximadamente 2,5 u.a.. Essa extinção ou diminuição das bandas mostra que a transferência de carga eficaz ocorre ao longo da interface dos materiais (P3HT: PC<sub>70</sub>BM) e que alguns éxcitons criados no P3HT recombinam (NISMY, *et al.*, 2011). O *quenching* ocorre pela interação eletrônica desta interface e não por efeito de reabsorção ou espalhamento (HILL *et al.*, 2011).

**Preparo e ajuste da solução da camada ativa:** Inicialmente o preparo da solução da camada ativa foi feito pela composição de P3HT: PC<sub>70</sub>BM, 1%wt na concentração de 1:3,6, o solvente utilizado foi clorobenzeno e como aditivo DBO 2,5% wt. A aplicação de aditivo é importante, pois este faz com que a área interfacial aumente (formação de ilhas) e conseqüentemente resulta que a dissociação dos éxcitons seja mais eficiente, ou seja, causa maior ordem na mistura (P3HT: PCBM) (Figura 31) e para ser um bom aditivo o material não deve reagir com nenhum composto da mistura. Estudos indicam que um pequeno volume de aditivo aplicado à mistura da BHJ pode aumentar a eficiência do dispositivo em até 2,7% (Lee, *et al.*, 2008).

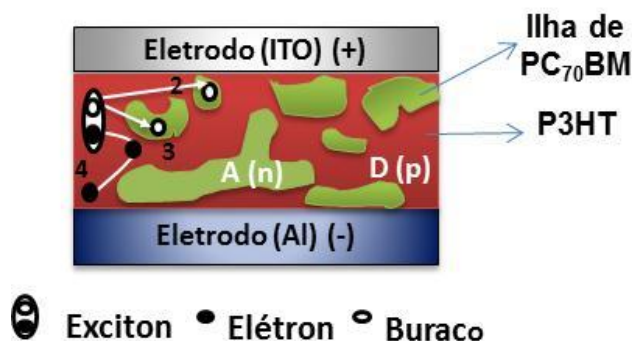


Figura 31: Ilustração da heterojunção *bulk* P3HT: PC<sub>70</sub>BM, em verde domínios (ilhas) de PC<sub>70</sub>BM formadas com auxílio do aditivo DBO e em vermelho P3HT.

Abaixo as quantidades de material utilizadas para solução da heterojunção *bulk* são como segue:

- ✓ PC<sub>70</sub>BM (fulereno – material tipo - n): 21,7 mg;
- ✓ P3HT (polímero conjugado – material tipo - p): 6,02 mg;
- ✓ Clorobenzeno (solvente): 2,44 ml;
- ✓ 1,8 – Dibromooctano (aditivo): 60 µl.

O diagrama a seguir mostra como foi preparada a solução da camada ativa, levando em conta os valores mostrados anteriormente.

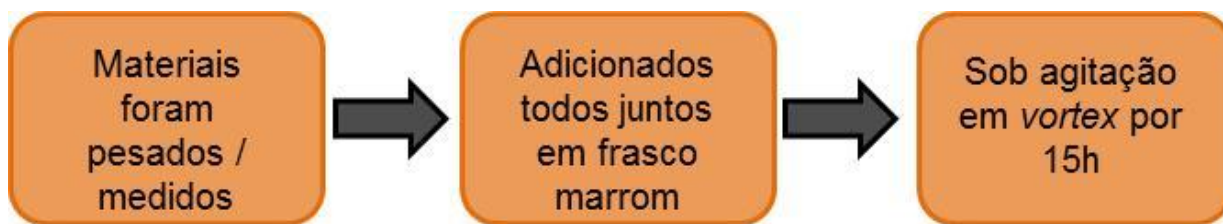


Figura 32: Esquema de preparo da solução da camada ativa.

Todos os materiais após pesados/ medidos foram adicionados em um frasco de vidro marrom para que não existisse contato da solução com a luz e a solução foi submetida à agitação em *vortex* para total solubilização dos materiais (Figura 32). Após essa sequência de preparo, a solução foi filtrada para ser depositada.

**Espessura da camada ativa:** Para ajuste da espessura da camada ativa, de acordo com o levantamento bibliográfico realizado (AMERI, *et al.*, 2003), foram aplicadas duas diferentes velocidades de deposição por *spin coating*, uma a 1200 rpm por 40 segundos e a outra 2000 rpm por 40 segundos sobre substrato de quartzo e após as deposições foi feita cura a 130°C por 1h. Os filmes foram analisados a partir de espectro de absorção e imagens de AFM para análise do comportamento dos materiais na mistura (análise morfológica).

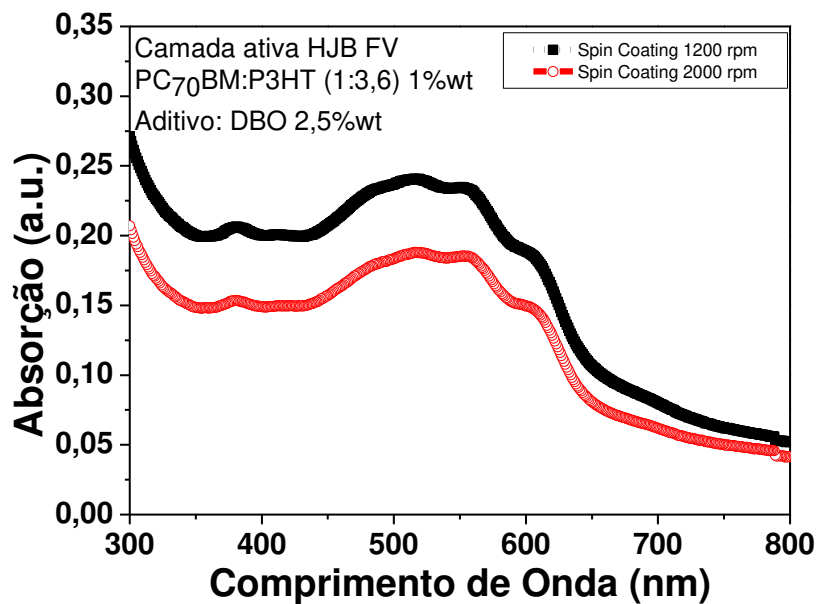


Figura 33: Espectro de absorção da camada ativa (PC70BM/P3HT 1:3,6 – 1%wt) depositado em substrato de quartzo.

Analisando o espectro de absorção (Figura 33) é possível observar que na rotação de 1200 rpm o filme fica mais espesso e tem maior absorbância, e o filme depositado a 2000 rpm tem menor espessura e absorção.

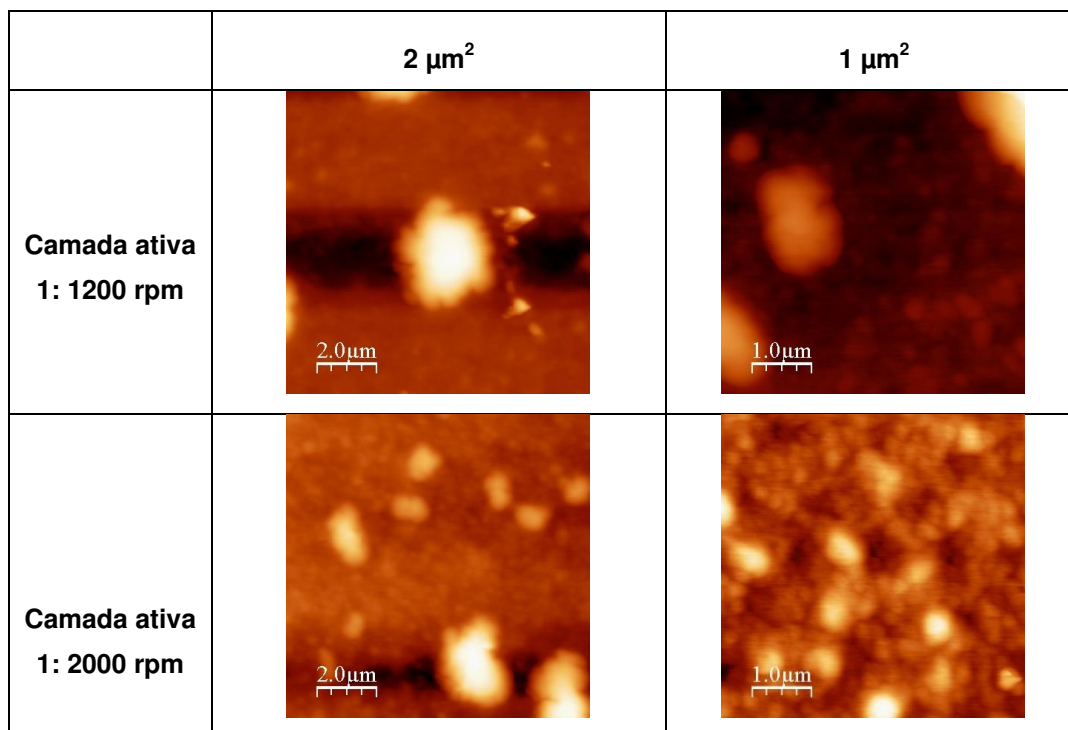


Figura 34: Imagens de AFM da camada ativa (PCBM: P3HT), nas duas diferentes espessuras depositadas em substrato de quartzo, 1200 rpm e 2000 rpm.

Por meio das imagens de AFM (Figura 34) é possível realizar uma análise morfológica da mistura. O estudo da morfologia em nanoescala é necessário, pois em última instância o desempenho do dispositivo será guiado pela necessidade de dissociação dos éxcitons fotogerados (área interfacial) e a necessidade de transporte dos portadores aos respectivos eletrodos (MOULE e MEERHOLZ, 2009).

Através da análise feita, foi possível observar domínios de PC<sub>70</sub>BM uniformemente distribuídos (pontos mais claros) em ambas as amostras sendo a parte mais homogênea o P3HT, de acordo com Kietzke, 2007. Os domínios são maiores (cerca de 4  $\mu\text{m}$  diâmetros) no filme obtido da deposição de 1200 rpm, em comparação com as obtidas a 2000 rpm que possuem 500-750  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

Levando em conta as caracterizações feitas, foi selecionado como melhor condição de deposição para a camada ativa, a realizada com velocidade de 1200 rpm, pelo fato dos filmes obtidos absorverem maior quantidade de luz.

**Ajuste de deposição da camada *buffer*:** A camada *buffer* funciona como eletrodo coletor de elétrons e camada bloqueadora de buracos, o que é essencial para a célula atingir uma elevada eficiência (LIANG, *et al.*, 2012). Além disso, essa

camada é de grande importância para o dispositivo, pois auxilia o transporte de cargas do anodo (ITO) para a camada ativa. O material escolhido para esta função deve apresentar um nível de energia que esteja entre o nível de energia do ITO e dos materiais da camada ativa. Inicialmente foi selecionado para esta função o PEDOT: PSS (VpAL4083), que é um material de fácil manuseio a partir de sua solução aquosa, apresentando resistência e flexibilidade, excelente estabilidade térmica e mecânica e é um semicondutor transparente.

Além das propriedades *buffer* o PEDOT: PSS reduz a rugosidade do ITO e aumenta sua função trabalho, melhorando assim a injeção de cargas positivas e a estabilidade do dispositivo (MAKINEN, *et al.*, 2001) (HUANG, *et al.*, 2003).

Foram realizados testes para encontrar o melhor método de deposição para o filme de PEDOT. As deposições iniciais foram feitas sobre o substrato com tratamento de superfície de plasma de O<sub>2</sub> e foi observado o aparecimento de cometas, que são raios/defeitos que ocorrem durante a deposição do material por *spin-coating*. Para melhor adesão do material no substrato foi adicionado, após o plasma de O<sub>2</sub>, outro tratamento de superfície com APTS. A rotação e tempo de deposição foram mantidos e foi possível obter filmes homogêneos e de boa qualidade.

Com base nos parâmetros descritos, as células foram construídas na sequência apresentada na Figura 35 e foram obtidos os resultados mostrados nas Figura 36 e Figura 37.

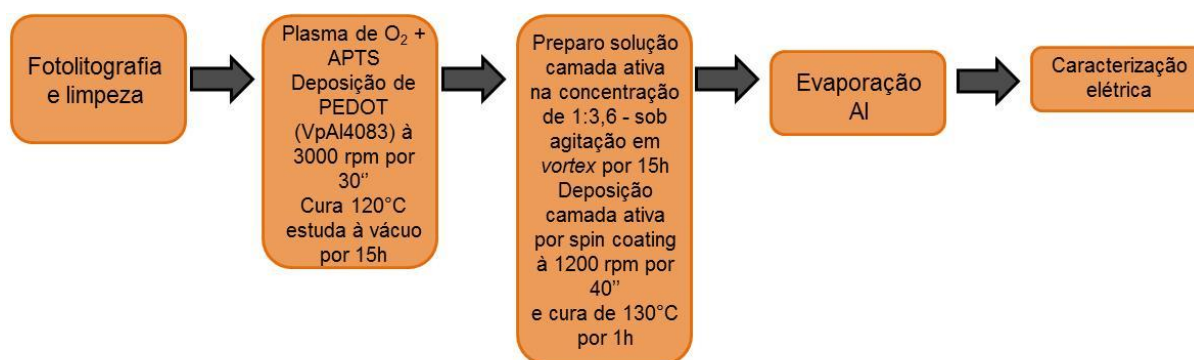


Figura 35: Esquema das etapas de construção dos dispositivos FV montados neste trabalho.

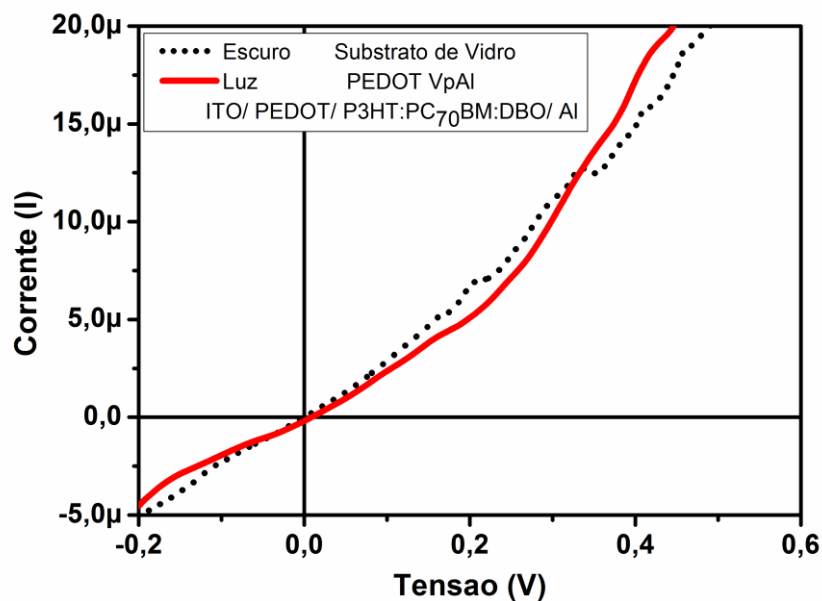


Figura 36: Curva IV obtida para as primeiras células construídas no trabalho, obedecendo a seguinte estruturação, para células rígidas: VIDRO: ITO/ PEDOT VpAl/ P3HT: PCBM: DBO/ Al, na concentração de 1:3,6 da camada ativa.

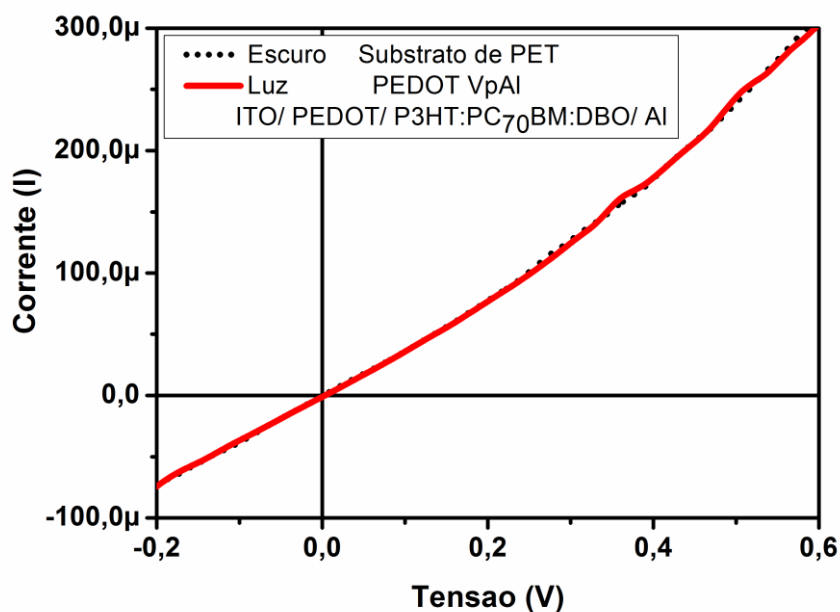


Figura 37: Curva IV obtida para as primeiras células construídas no trabalho, obedecendo a seguinte estruturação, para células flexíveis: PET: ITO/ PEDOT VpAl/ P3HT: PCBM: DBO/ Al, na concentração de 1:3,6 da camada ativa.

Pelas curvas IV onde se têm, curvas em pontilhado (preta) que representa a curva feita no escuro e a curva contínua (vermelha) que representa a curva na presença de luz, mostradas nas Figura 36 Figura 37 é possível observar que as células construídas no início deste trabalho não apresentaram eficiência (eficiência negligenciável). Além disso, elas apresentam característica ôhmica, o que indica alta resistividade dos componentes das células.

#### 5.4. AJUSTES DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS PARA OPV DE BHJ P3HT: PCBM

Alteração 1: foram feitas modificações em todas as etapas de construção dos dispositivos. Primeiramente foi encaminhar o preparo das soluções e deposições da camada ativa para dentro de uma câmara de gás inerte chamada *glove box*, (Figura 38). Este é um recipiente selado que permite a manipulação de substâncias e materiais através de luvas, dentro de uma atmosfera de pureza elevada com gás argônio. Durante a utilização da *glove box* a taxa de  $O_2$  máxima foi de 0,6 ppm e de umidade de 0,1 ppm. A construção dos dispositivos passou a ser feita em *glove box* devido à ocorrência de degradação da camada ativa por  $O_2$ .



Figura 38: *Glove box* (Labmastersp/MBRAUN) utilizada no trabalho.

Alteração 2: Alguns métodos podem ser aplicados para controle da morfologia e conseqüentemente para obtenção de melhores resultados nos dispositivos

(MARSH, *et al.*, 2010) levando em conta todas as etapas de construção como, deposição, evaporação do solvente após deposições, tratamento térmico (HOPPE e SARICIFTCI 2006) (CHIRVASE, *et al.*, 2004 ) (DANG, *et al.*, 2011) e químico através de vapor do solvente (ZHAO, *et al.*, 2008). As melhores eficiências (~ 4-6 %) (LIANG, *et al.* 2009) (KIM, *et al.* 2011) publicadas a partir de células construídas com a combinação de P3HT: PC<sub>70</sub>BM até o momento utilizaram tratamento térmico, que trabalha na reordenação do P3HT e melhora a morfologia em nanoescala (Figura 39) (MA, *et al.*, 2005); (CAMPOY-QUILES, *et al.*, 2008); (DENNLER, *et al.*, 2009). Adiciona-se também o tratamento químico, que induz uma maior mobilidade molecular permitindo rearranjo da cadeia do polímero e das moléculas de fulereno (CAMPOY-QUILES, *et al.*, 2008)(CHEN, *et al.*, 2009).

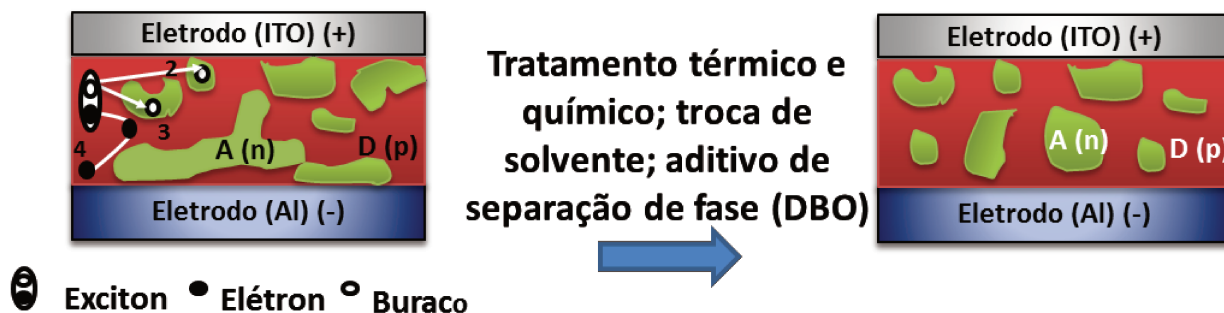


Figura 39: Imagem esquemática do processo microscópico durante o tratamento térmico (reproduzida de (DENNLER, *et al.*, 2009)).

Desta forma, os dois tratamentos foram adicionados nos dispositivos, térmico e químico, para que seu resultado final pudesse ser mais promissor, tanto na forma final da curva IV, como na sua eficiência de conversão.

Alteração 3: Foram realizadas análises por microscopia óptica dos dispositivos construídos e através desta foi descoberta a presença de cristais na camada ativa, como mostram as imagens da Figura 40, obtidas com aumento de 20X, 40X e imagem com luz polarizada, na mesma região.



Figura 40: Imagens da camada ativa dos dispositivos, realizadas por microscopia óptica com aumento de 20 X com escala de 100  $\mu\text{m}$  (A) e 30 X com escala de 50  $\mu\text{m}$  (B).

Para avaliar de qual material os cristais estavam sendo originados, foram realizadas deposições dos materiais que compõe a camada ativa dos dispositivos separadamente (P3HT; PC<sub>70</sub>BM) e através de microscopia óptica dos filmes (Figura 41) foi possível confirmar a presença de cristais no material PC<sub>70</sub>BM. A existência dos cristais foi verificada com imagens de MEV (Figura 42), que comprovaram a análise anterior.

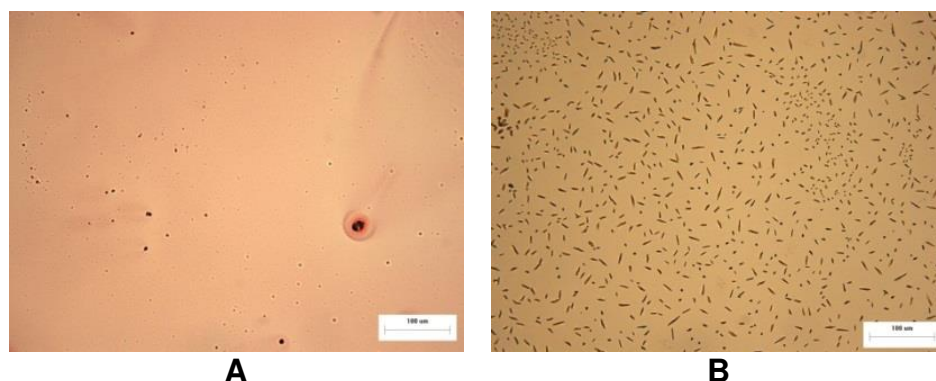


Figura 41: Imagens feitas através de microscópio óptico, para investigação do aparecimento de cristais, P3HT com escala de 100  $\mu\text{m}$  (A) e PC<sub>70</sub>BM Aldrich com escala de 100  $\mu\text{m}$  (B).

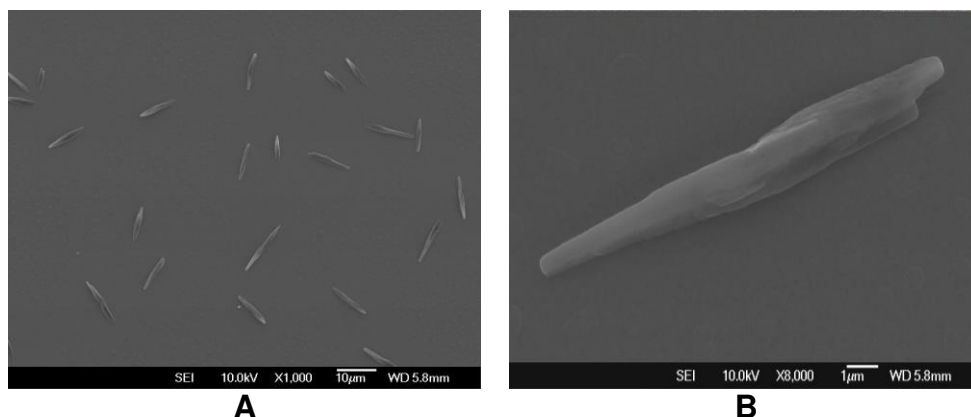


Figura 42: Imagens de MEV do material PC<sub>70</sub>BM Aldrich com presença de cristais. Imagem com escala de 10 µm (A) e imagem com zoom em um dos cristais com escala de 1 µm (B).

Os filmes da camada ativa dos dispositivos devem ser homogêneos e uniformes e sem a presença de cristais. Assim, como os cristais aparecem em um dos materiais que compõe a camada ativa, foi necessário modificar este quadro. Neste sentido, foi testado PC<sub>70</sub>BM de outro fornecedor (Ossila) e este não apresentou cristais, comprovados por microscopia óptica (Figura 43) e MEV (Figura 44). Não é possível afirmar o motivo do aparecimento dos cristais no material, porém imagina-se ser devido ao seu grau de pureza, ou seja, os cristais podem ser causados pela presença de impurezas.

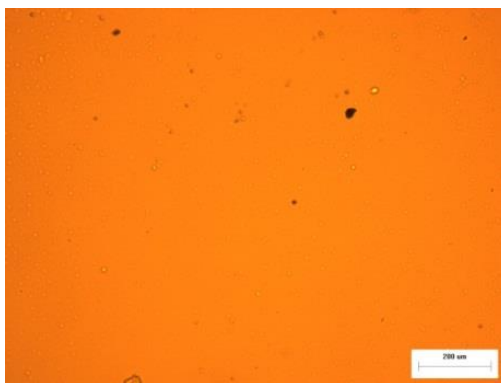


Figura 43: Imagens de microscopia óptica do filme do composto PC<sub>70</sub>BM Ossila, para análise da existência de cristais, imagens com aumento 20X com escala de 200 µm.

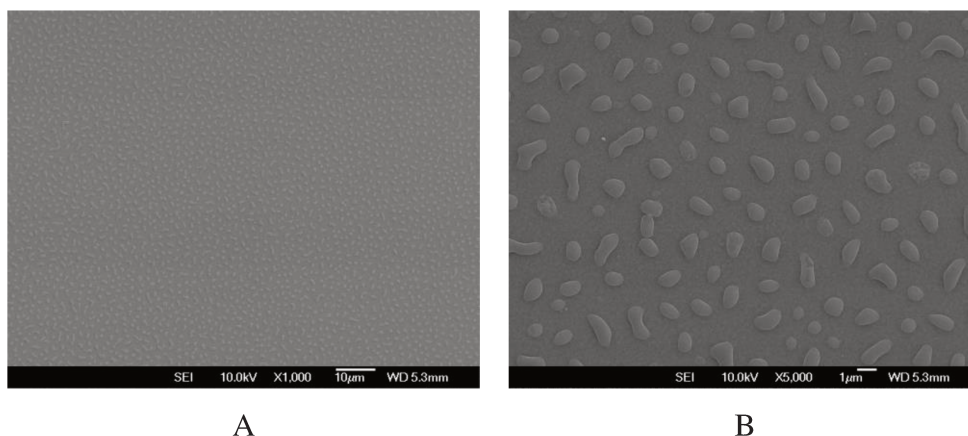


Figura 44: Imagens de MEV do componente PC<sub>70</sub>BM da marca Ossila 1 X com escala de 10 μm (A) e um zoom da imagem A (5 X) com escala de 1 μm (B).

Alteração 4: Algumas modificações foram aplicadas no preparo e na concentração da camada ativa, devido a dificuldade para filtrar a solução e consequentemente a não solubilização total dos materiais. As mudanças foram feitas com base em (DENNLER, *et al.*, 2009) e (Li, *et al.*, 2007) que apresentam na literatura, células mais eficientes construídas a partir de solução com diferente concentração da utilizada inicialmente neste trabalho, sendo P3HT: PC<sub>70</sub>BM (1: 1,3) – 1 wt%. Também houve mudança do solvente da camada ativa, para diclorobenzeno. A utilização deste solvente é aconselhada na folha de dados do material, fornecido pela empresa Ossila, mostrando melhor solubilização do material quanto utilizado este solvente, Logo:

- ✓ PC<sub>70</sub>BM: 6,40 mg;
- ✓ P3HT: 4,92 mg;
- ✓ Diclorobenzeno: 1 mL;
- ✓ 1,8 – Dibromooctano: 25 μL. (2,5%wt)

A solução foi preparada da seguinte forma:



Figura 45: Esquema do preparo da solução da camada ativa.

Seguindo essa forma de preparo foi possível obter solução com maior dissolução dos materiais, de fácil filtragem e deposição mais homogênea.

A espessura da camada ativa também foi modificada, pois os filmes depositados a 1200 rpm aparentam estar muito claros, o que diminui a intensidade de absorção de luz. Os filmes passaram a ser depositados a 800 rpm por 30 segundos. Resultando em filmes mais escuros e também mais espessos.

Após os ajustes dos parâmetros foram feitas um total de 96 células e o resultado que obteve maior repetibilidade está representada na Figura 45a pela curva IV do dispositivo, juntamente com sua imagem de AFM (Figura 46b).

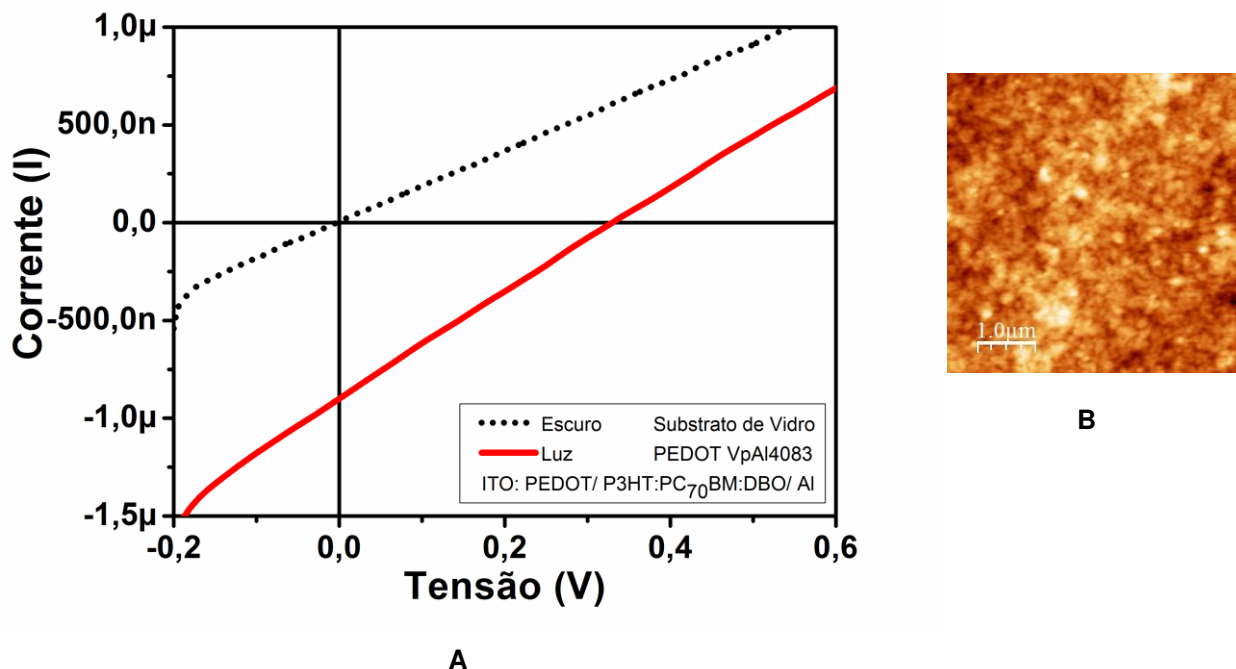


Figura 46: Curva IV obtida para células construídas com camada *buffer* de PEDOT VpAl4083, obedecendo a seguinte estruturação: ITO/ PEDOT/ P3HT: PCBM: DBO/ Al, após ajustes dos parâmetros (A) e imagem de AFM camada ativa (B).

A célula representada na Figura 46 resultou em valores de  $I_{m\acute{a}x} = 449 \text{ nA}$ ;  $V_{m\acute{a}x} = 162 \text{ mV}$ ;  $FF = 24,6$ ;  $R_s = 2,3 \times 10^5 \Omega$ ;  $R_{sh} = 6 \times 10^6 \Omega$  e  $\eta = 0,0008\%$ . É observado que  $R_s < R_{sh}$ , o que torna o dispositivo dentro padrão ideal, porém os valores de  $R_s$  e  $R_{sh}$  ainda são muito próximos. A influência das resistências pode ser observada na curva IV, resultando em uma curva com aparência ôhmica, o que indica que a curva IV esta

sendo afetada tanto no 3° quadrante (pela não tão alta  $R_{sh}$ ) como no 1° quadrante (pela  $R_s$ ).

#### **5.4.1. USO DE NANOPARTÍCULAS DE ZNO E PEDOT CONDUTOR COMO BUFFER PARA MAXIMIZAR A COLETA DE PORTADORES DE CARGAS POSITIVAS**

O próximo ajuste realizado nos dispositivos foi a aplicação de PEDOT condutor (PH500) e também nanopartículas (NP) de ZnO como camada *buffer*. Cada vez mais, estudos estão sendo publicados mostrando a funcionalização de óxidos metálicos na aplicação da camada *buffer* dos dispositivos. Assim, nanopartículas de ZnO se mostram promissoras para aplicação em células solares, pois estas apresentam boa mobilidade de elétrons e estabilidade ambiental (HEO, *et al.*, 2004) (WITHE, *et al.*, 2006), além de possuírem a vantagens sobre outros óxidos devido seu baixo custo, não toxicidade, alta estabilidade, boa propriedade optoeletrônica (HUANG, *et al.*, 2011) e síntese de fácil controle para obtenção de nanoestruturas (SCHMIDT-MENDE e MACMANUS-DRISCOLL, 2007) (SEKINE, *et al.*, 2009).

As nanopartículas de ZnO foram sintetizadas segundo Hynchul *et al.*, 2011 e o pó resultante (produto final) da síntese foi analisado para confirmação da existência das nanopartículas. Foi realizada uma análise de DRX (Figura 47) para confirmação da existência de ZnO como produto final da reação.

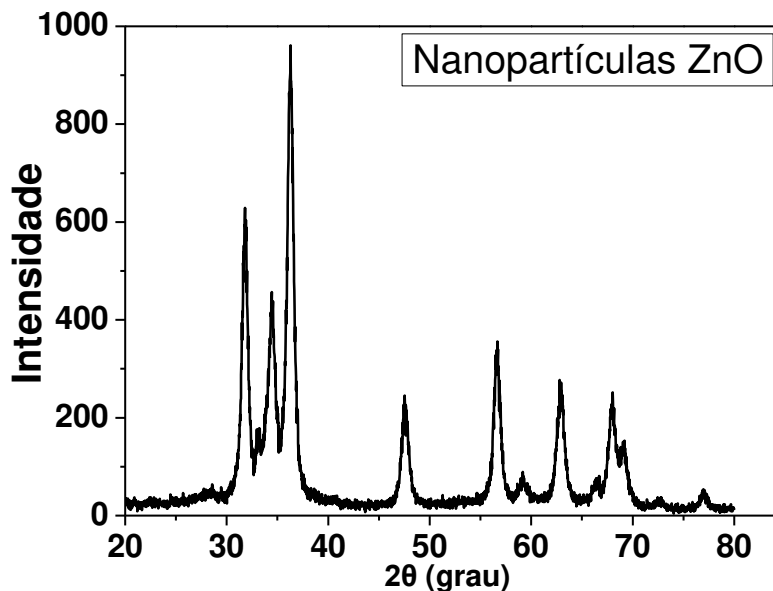


Figura 47: Difratoograma do pó resultante (produto final) da reação das nanopartículas de ZnO.

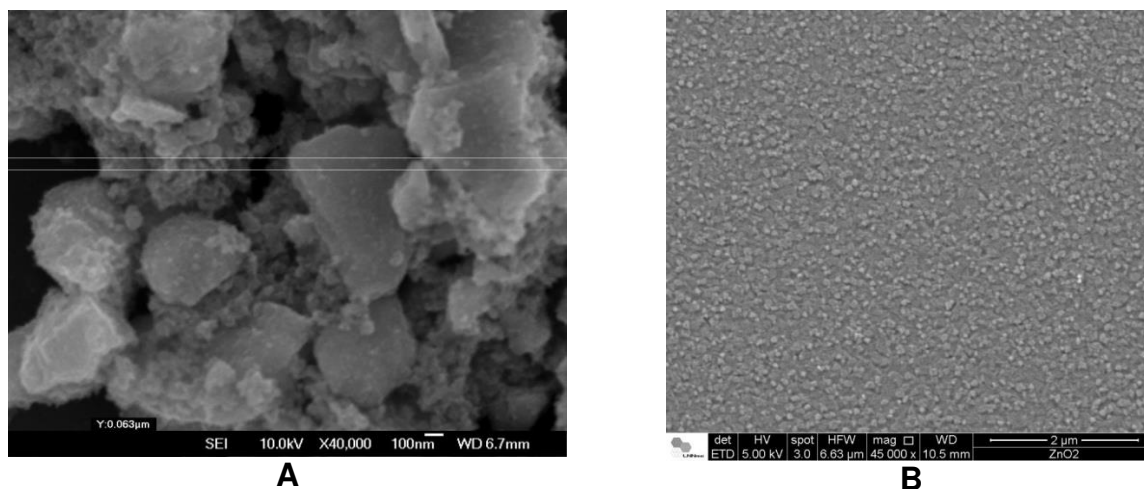


Figura 48: Imagens de MEV do produto final da reação das nanopartículas de ZnO, analisado em filme depositado por *spin coat*.

O resultado do difratograma feito com o produto final da reação foi confirmado como ZnO através da comparação dos picos resultantes da análise com resultados da literatura (SAWADA, WANG e SLEIGHT 1996); (SCHULZ e THIEMANN, 1979) (PUSELJ, et al., 1985). Com a confirmação do ZnO, foram feitas análises de MEV do mesmo material sendo, em pó (Figura 48a) e do filme depositado por *spin coat* (Figura 48b). A análise foi feita para observação de como o material se comportaria

tanto em pó, quanto em filme (como posteriormente foi aplicado nos dispositivos FV). Foi observado que tanto o filme quanto o tamanho de partículas estavam aparentemente homogêneas.

O trabalho de (HYUNCHUL, *et al.*, 2011) que foi utilizado na definição dos parâmetros para a síntese apresenta partículas com valor aproximado de 4,2 nm. Não é possível afirmar o tamanho das partículas através da análise de MEV, pois tanto a amostra em pó quanto em filme resultam em aglomerados na deposição. Logo, fazendo uma média do tamanho das partículas encontradas nas imagens, chegou-se a: ZnO em pó com um valor médio aproximado das partículas de 63 nm e para o filme do ZnO o valor médio aproximado de 64,3 nm.

Assim, pela média dos tamanhos das partículas identificadas na análise, considerou-se como nanopartículas de ZnO. Assim, para investigar o melhor método para sua deposição foram preparadas duas soluções sendo, uma em etileno glicol (EG) e outra em acetona, as duas na concentração de 4 mg/mL. Visualmente a solução em acetona não teve uma boa dispersão, já no caso da solução em EG houve uma melhor dispersão (Figura 49).

As duas soluções foram depositadas por *spin coat* sobre substrato de quartzo para análise de transmitância (Figura 50) e análise morfológica feita por AFM (Figura 51).

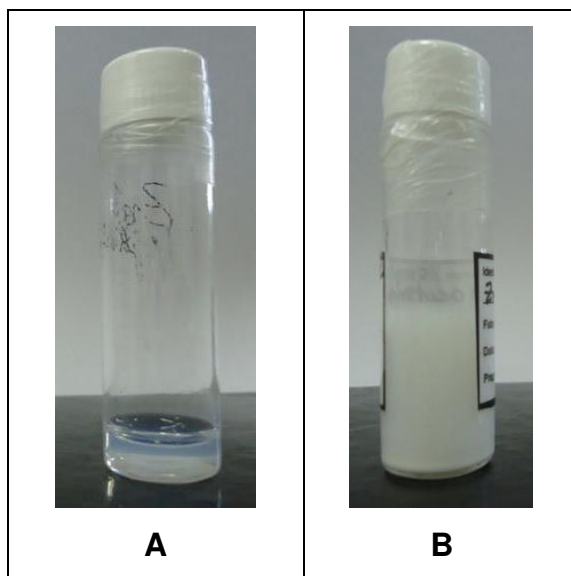


Figura 49: Solução das nanopartículas de ZnO em EG (a) e acetona (b).

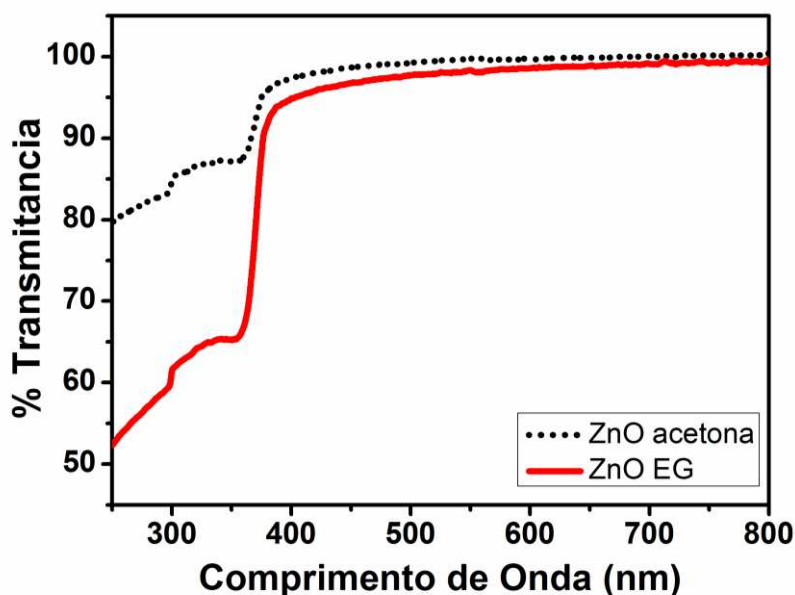
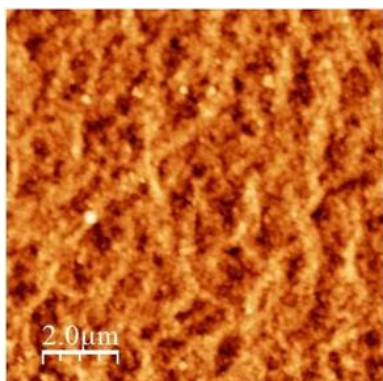
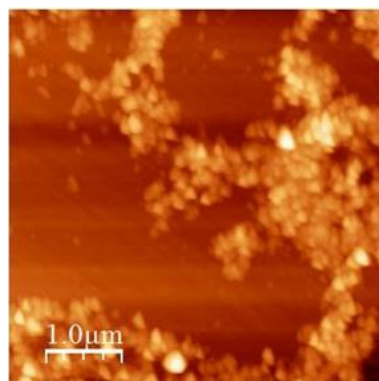


Figura 50: Espectro de transmitância das dispersões das nanopartículas de ZnO em EG (vermelho) e em acetona (preto).

O espectro de transmitância indica maior transparência na dispersão em EG 0,22 a.u. (curva contínua), em comparação com a dispersão em acetona 0,08 a.u. (curva pontilhada) e maior transmitância em EG de 53% em comparação com o resultado em acetona de 79%. Os resultados do espectro de transmitância da dispersão têm resultado compatível com a análise apresentada por *Hynchul et al., 2011*.



**Dispersão nanopartículas de ZnO em etileno glicol**



**Dispersão nanopartículas ZnO em acetona**

Figura 51: Imagens de AFM para dispersão das nanopartículas de ZnO em EG (a) e acetona (b).

As imagens de AFM para o filme feito da dispersão em EG (Figura 51a) mostram um filme homogêneo, enquanto para o filme feito a partir da dispersão em acetona (Figura 51b) é observada aglomeração das nanopartículas e o filme não é homogêneo. Através das caracterizações feitas, foi escolhida a dispersão em EG para aplicação nos dispositivos.

Para aplicação dos materiais PEDOT condutor (PH 500) e nanopartículas de ZnO como camada *buffer*, foram seguidos os mesmos parâmetros utilizados na deposição do PEDOT VpAL4083 feitas nos dispositivos iniciais, com aplicação dos dois tratamentos de superfície e deposição por *spin coating*.

#### **5.5. CURVA IV DOS DISPOSITIVOS CONSTRUÍDOS APÓS OS AJUSTES DE PARÂMETROS**

Para conhecer um pouco mais os dispositivos construídos neste trabalho e melhor interpretá-los foram calculados os valores de  $R_s$  e  $R_{sh}$  (apresentados no APÊNDICE B).

Após as modificações discutidas anteriormente foram obtidas células com melhor eficiência e curvas IV, apresentadas a seguir. O melhor resultado alcançado foi para células OPV com camada buffer de PEDOT PH500, representada na curva IV da Figura 52. Apresentando valores de  $I_{máx} = 17,6 \mu A$ ;  $V_{máx} = 211 mV$ ;  $FF = 18,5\%$ ;  $R_s = 1,6 \times 10^6 \Omega$ ;  $R_{sh} = 6,4 \times 10^5 \Omega$  e  $\eta = 0,04\%$ . A Figura 54 mostra a curva IV para célula FV com camada *buffer* de VpAl4083 e Figura 55 com camada *buffer* de nanopartículas de ZnO. As curvas IV apresentadas a seguir foram selecionadas dentro das 144 células, construídas com esta configuração, sendo as quais apresentaram resultado de maior repetibilidade. Essas células FV foram construídas sobre substrato de vidro.

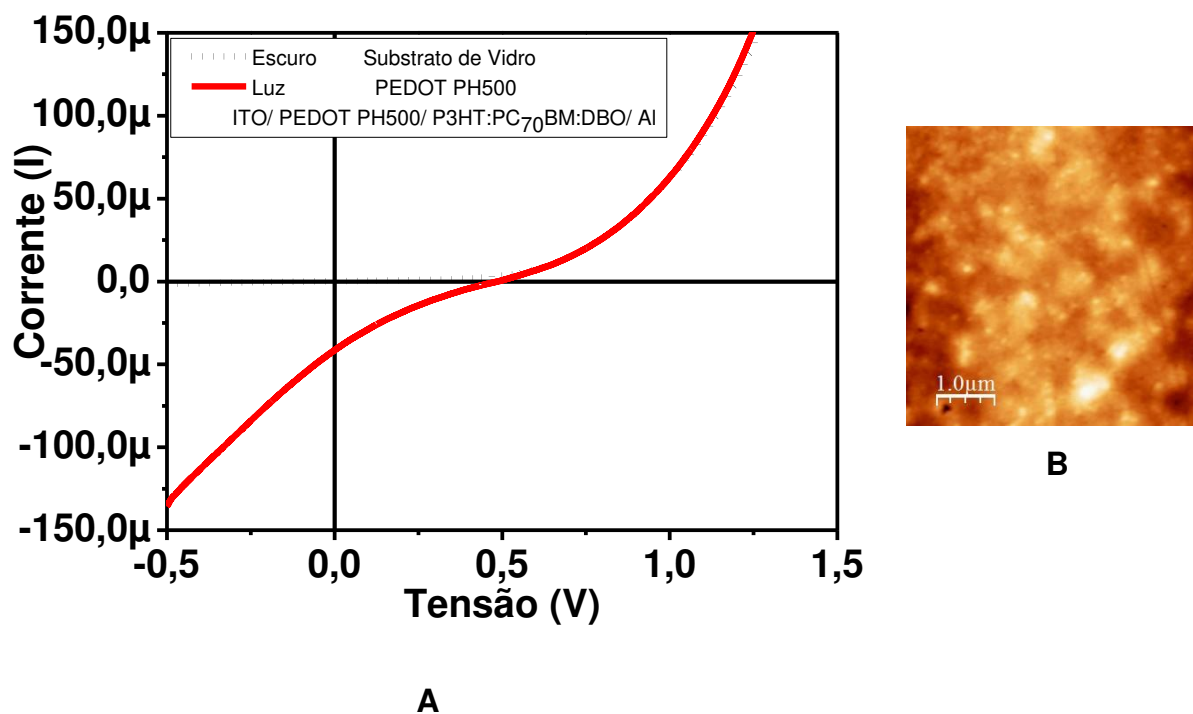


Figura 52: Curva IV obtida para células construídas com camada *buffer* de PEDOT PH500, obedecendo a seguinte estruturação: ITO/ PEDOT/ P3HT: PCBM: DBO/ Al (A) e imagem de AFM da camada ativa (B).

Com os valores retirados da caracterização elétrica dos dispositivos, é possível calcular a eficiência da célula. A seguir é apresentado o cálculo feito da eficiência para a célula representada pela curva IV da Figura 52. Levando em conta seus valores de:  $I_{\text{máx}} = 17,6 \mu\text{A}$ ;  $V_{\text{máx}} = 211 \text{ mV}$ ;  $P_{\text{luz}} = 100 \text{ mW/cm}^2$  e área do dispositivo =  $0,09 \text{ cm}^2$ . Através desses valores é possível calcular a eficiência dos dispositivos, utilizando a equação 5. A seguir um exemplo de como a eficiência foi calculada:

$$\text{Eficiência } (\eta) = \frac{V_{\text{máx}} * I_{\text{máx}}}{\text{Potência da luz} * \text{área do dispositivo}} \quad (5)$$

$$\eta = \frac{17,6 \times 10^{-6} * 211 \times 10^{-3} \text{A}}{100 \times 10^{-3} \text{A/cm}^2 * 0,09 \text{ cm}^2}$$

$$\eta = \frac{3,71 \times 10^{-6}}{9 \times 10^{-3}}$$

$$\eta = 4,12 \times 10^{-4}$$

$$\eta = 0,04 \%$$

Como dito anteriormente a curva IV da célula apresenta aparência de diodo, o que é ideal em células fotovoltaicas, onde a corrente flui somente em um sentido, na Figura 53 está ilustrado uma demonstração de como funciona um diodo ideal utilizando a analogia de lâmpada acesa em polarização direta e lâmpada apagada em polarização inversa.

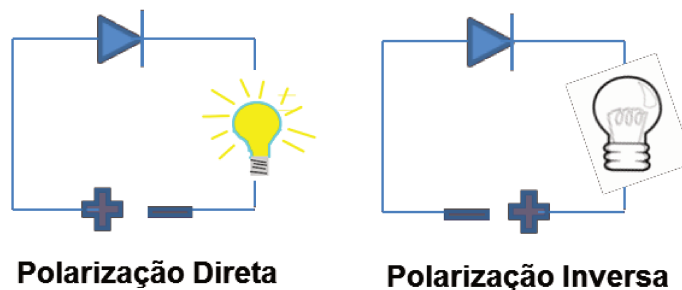


Figura 53: Demonstração do funcionamento do diodo, onde sob polarização direta a corrente flui e a lâmpada acende, já no caso de uma polarização inversa não há corrente e a lâmpada fica apagada.

Apesar disso a célula ainda apresenta eficiência bastante baixa ( $\eta = 0,04\%$ ). Seus valores de  $R_s = 1,6 \times 10^6 \Omega$  e  $R_{sh} = 6,4 \times 10^5 \Omega$ , não estão bons, uma vez que para ser ideal a célula fotovoltaica deve apresentar  $R_s = 0$  e  $R_{sh} = \infty$  ( $R_{sh} \gg R_s$ ). Nesta célula a  $R_{sh}$  está menor do que a  $R_s$ , e de acordo com PETRITSCH, 2000, pode estar havendo tanto problemas na mobilidade dos portadores de cargas, dificultando o transporte dos dispositivos para os eletrodos correspondentes ( $R_s$ ) quanto de recombinação de cargas ( $R_{sh}$ ) nesta célula.

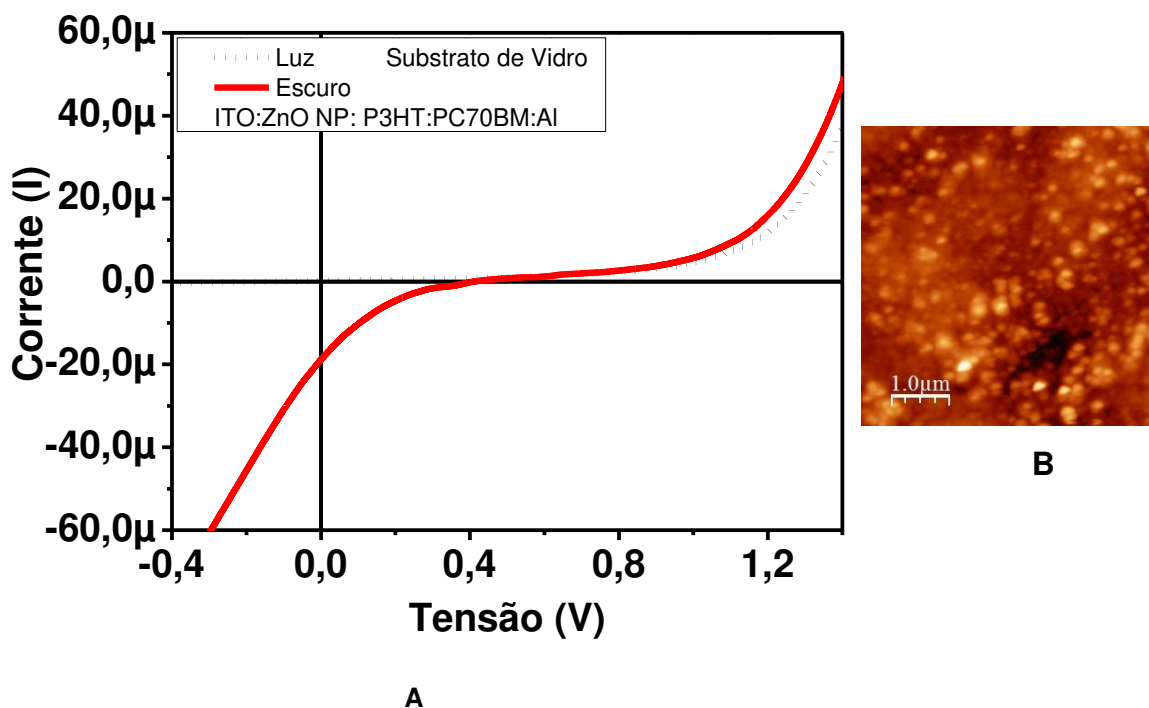


Figura 54: Curva IV obtida para células construídas com camada *buffer* de NP ZnO, obedecendo a seguinte estruturação: ITO/ NP ZnO/ P3HT: PCBM: DBO/ Al (A) e imagem de AFM da camada ativa (B).

A curva sem presença de luz (curva linha pontilhada) da célula com camada *buffer* de NP ZnO (Figura 54) apresenta característica de diodo, porém quando a célula é exposta a luz (curva linha contínua), é observado um reflexo no 3º quadrante, ocasionado pela alta  $R_{sh}$ , que causa uma queda na cauda da curva e afeta o ponto de máxima potência e consequentemente a eficiência final do dispositivo. A célula OPV resultou em valores de  $I_{m\acute{a}x} = 8,2 \mu A$ ;  $V_{m\acute{a}x} = 13 \text{ mV}$ ;  $FF = 11,7$ ;  $R_s = 1,2 \times 10^6 \Omega$ ;  $R_{sh} = 5,7 \times 10^7 \Omega$  e  $\eta = 0,001\%$ .

Não foram feitas análises para investigar a baixa eficiência dos dispositivos, porém muitas hipóteses puderam ser levantadas levando em conta a montagem do dispositivo, desde a fotolitografia feita no início do processo de fabricação onde pode ocorrer resíduos de óxidos metálicos, por exemplo, deixados pela etapa de corrosão, o que pode causar fuga de corrente, até a etapa de evaporação do metal. Análises dos problemas que afetam a eficiência dos dispositivos fabricados podem ser colocados como sugestão para trabalhos futuros.

A Tabela 4 mostra, de forma resumida, os valores de eficiência para as células OPVs após o ajuste dos parâmetros, das curvas IV apresentadas anteriormente.

Tabela 4: Tabela com os valores obtidos para a maioria das células padrão, para camada *buffer* PEDOT VpAl; PEDOT PH500 e NP de ZnO.

Célula Padrão	PEDOT VpAl ( $\eta$ %)	PEDOT PH500 ( $\eta$ %)	NP ZnO ( $\eta$ %)
P3HT : PCBM	0,0008 ( $8 \times 10^{-4}$ )	<b>0,04</b> ( $4 \times 10^{-2}$ )	0,001 ( $1 \times 10^{-3}$ )

### 5.6. CÉLULA FOTOVOLTAICA FLEXÍVEL

As células FV construídas na seção 5.2. foram reproduzidas seguindo as mesmas condições de montagem (desde a fotolitografia, deposição de todas as camadas e tratamentos térmico e químico) apenas com a mudança do substrato de vidro/ITO para PET/ITO, tornando assim as células flexíveis. As curvas IV apresentadas a seguir foram selecionadas dentro de 96 células, construídas sob substrato de PET, sendo as quais apresentaram resultado de maior repetibilidade.

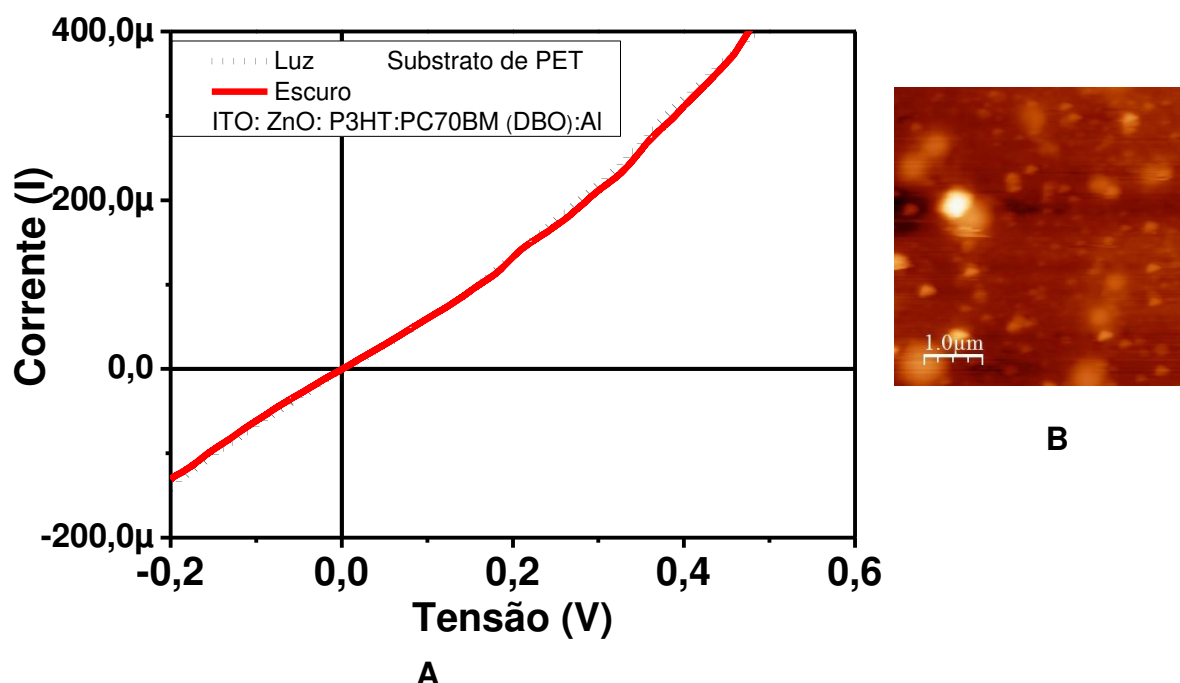


Figura 55: Curva IV obtida para células flexíveis construídas com camada *buffer* de NP ZnO, obedecendo a seguinte estruturação: ITO/ NP ZnO/ P3HT: PCBM: DBO/ Al (A) e imagem de AFM da camada ativa (B).

A célula OPV representada pela curva IV da Figura 55 resultou em valores de  $I_{\text{máx}} = 649 \mu\text{A}$ ;  $V_{\text{máx}} = 700 \text{ mV}$ ;  $\text{FF} = 9$ ;  $R_s = 7,3 \times 10^4 \Omega$ ;  $R_{\text{sh}} = 9,8 \times 10^4 \Omega$  e  $\eta = 0,0\%$  (negligenciável).

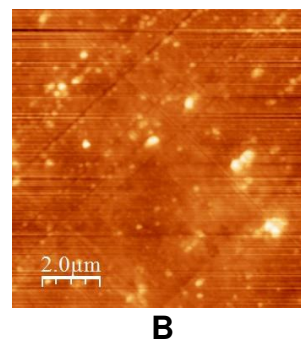
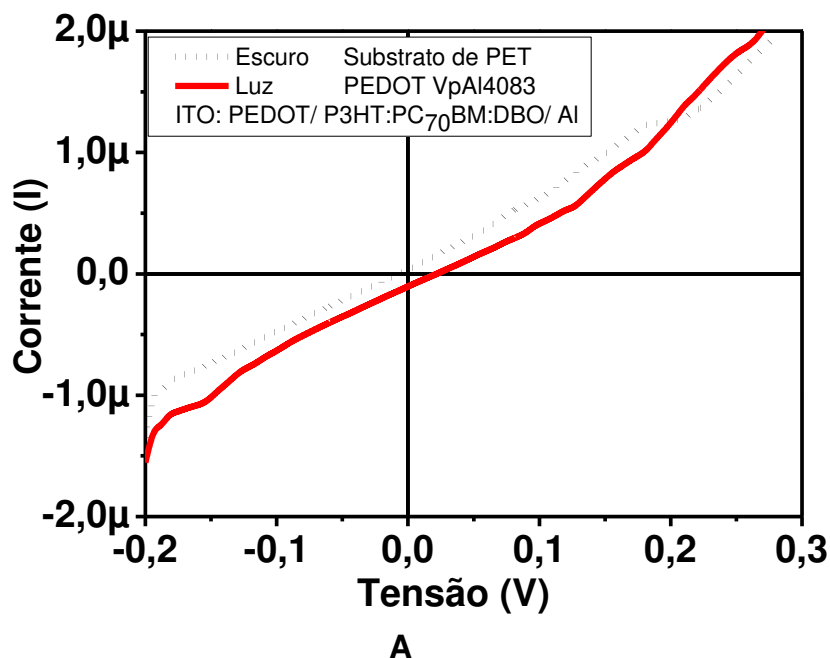


Figura 56: Curva IV obtida para células flexíveis construídas com camada *buffer* PEDOT VpAl4083, obedecendo a seguinte estruturação: ITO/ PEDOT/ P3HT: PCBM: DBO/ Al (A) e imagem de AFM da camada ativa (B).

A célula OPV representada pela curva IV da Figura 56 resultou em valores de  $I_{\text{máx}} = 48 \text{ nA}$ ;  $V_{\text{máx}} = 11,51 \text{ mV}$ ;  $\text{FF} = 23,7$ ;  $R_s = 5,3 \times 10^4 \Omega$ ;  $R_{\text{sh}} = 2 \times 10^6 \Omega$  e  $\eta = 6,1 \times 10^{-6}\%$ .

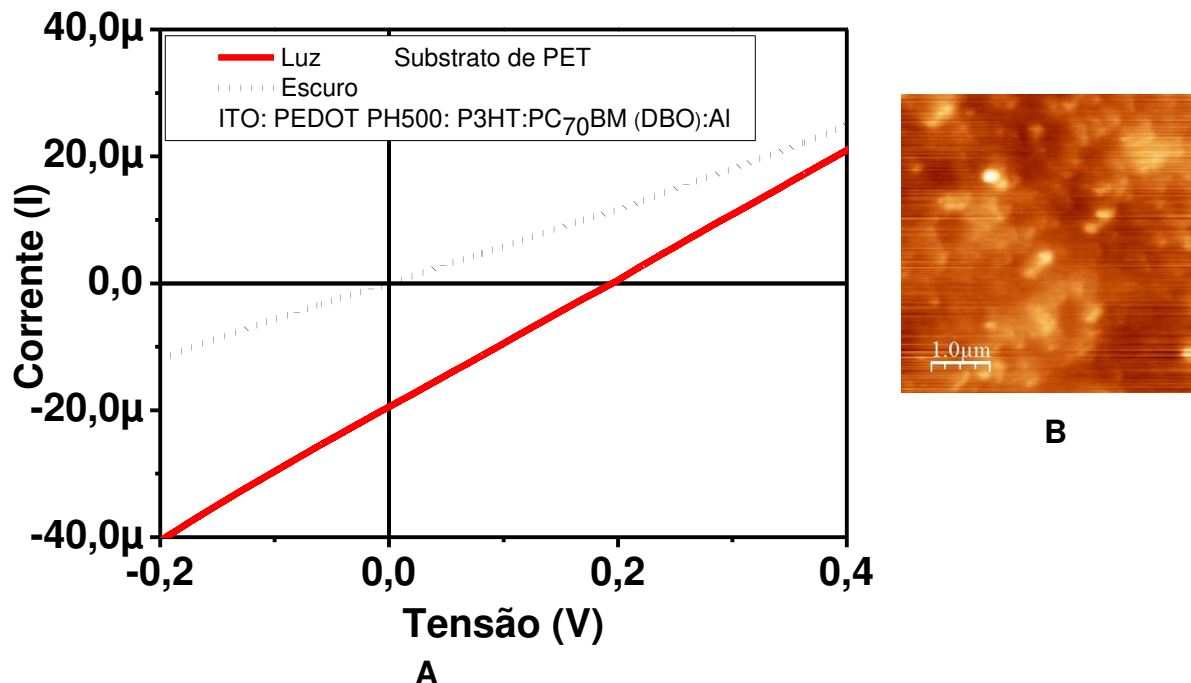


Figura 57: Curva IV obtida para células flexíveis construídas com camada *buffer* PEDOT PH500, obedecendo a seguinte estruturação: ITO/ PEDOT/ P3HT: PCBM: DBO/ Al (A) e imagem de AFM da camada ativa (B).

A célula OPV representada pela curva IV da Figura 57 resultou em valores de  $I_{\text{máx}} = 20,9 \mu\text{A}$ ;  $V_{\text{máx}} = 150 \text{ mV}$ ;  $\text{FF} = 26,5$ ;  $R_s = 1,2 \times 10^5 \Omega$ ;  $R_{\text{sh}} = 1,3 \times 10^8 \Omega$  e  $\eta = 0,03\%$ .

Para as células FV flexíveis a melhor resposta foi obtida nos dispositivos construídos utilizando a camada *buffer* de PEDOT PH500 (PEDOT condutor) com eficiência de 0,03%. Levando em conta, para análise, as resistências dos dispositivos, no caso das células FV flexível com camada *buffer* de NP ZnO apesar de as resistências estarem dentro de um parâmetro ideal ( $R_s < R_{\text{sh}}$ ) elas têm valores muito próximos sendo,  $R_s = 7,3 \times 10^4 \Omega$  e  $R_{\text{sh}} = 9,8 \times 10^4 \Omega$ . A baixa  $R_{\text{sh}}$  causa a aparência ôhmica da curva e alteração no  $P_{\text{máx}}$  (Figura 55).

No caso da célula construída com a camada *buffer* de PEDOT não condutor (Figura 56) e a com PEDOT condutor (Figura 57) os valores das resistências estão um pouco melhores sendo  $R_s = 5,3 \times 10^4 \Omega$ ;  $R_{\text{sh}} = 2 \times 10^6 \Omega$  e  $R_s = 1,2 \times 10^5 \Omega$ ;  $R_{\text{sh}} = 1,3 \times 10^8 \Omega$ , respectivamente. Todas as curvas resultantes das células FV flexíveis

apresentaram característica ôhmica e isso pode ser explicado por seus valores de resistência e também por alta resistividade dos materiais da célula.

Nos três casos é possível observar os domínios do material acceptor pelas imagens de AFM (pontos mais claros das imagens). Apesar da aparência da curva IV destes dispositivos, foi possível obter a melhor eficiência de 0,03% para células FV flexíveis o que era esperado, sendo que as células FV utilizadas de padrão para este trabalho (feitas na seção 4.2. com substrato de vidro) tiveram o melhor resultado em eficiência de 0,04%.

A Tabela 5 mostra, de forma resumida, os valores de eficiência das células OPVs flexíveis apresentadas anteriormente.

Tabela 5: Tabela com os valores obtidos para a maioria das células com material NPEOXA, com as três diferentes camadas *buffer* PEDOT VpAl; PEDOT PH500 e NP de ZnO.

<b>Células Construídas</b>	<b>PEDOT VpAl (<math>\eta</math> %)</b>	<b>PEDOT PH500 (<math>\eta</math> %)</b>	<b>NP ZnO (<math>\eta</math> %)</b>
<b>Flexíveis</b>	0,000006 ( $6 \times 10^{-6}$ )	<b>0,03</b> ( $3 \times 10^{-2}$ )	0,0...

## **5.7. INTRODUÇÃO DE NOVOS MATERIAIS SEMICONDUTORES NA CAMADA ATIVA EM ESTRUTURA DE HETEROJUNÇÃO BULK (DISTRIBUÍDA)**

### **5.7.1. APLICAÇÃO TAPCU-52 COMO MATERIAL TIPO P**

Com a intenção de aplicar novos compostos na camada ativa dos dispositivos foi feita a substituição na camada ativa padrão (camada ativa seção 5.2.) do material do tipo P - P3HT para o material também do tipo P – TAPCu-52.

O material TAPCu – 52 é um cristal líquido e tem função na camada ativa do dispositivo de material doador de cargas (tipo P). O TAPCu-52 foi sintetizado e caracterizado por Holger, *et al.*, 2001. Para análise da sua funcionalidade como material do tipo p na camada ativa de heterojunção *bulk* para células FV orgânicas. Foram utilizados os mesmos parâmetros para a construção dos dispositivos da seção. 5.2..

Na sequência estão dispostos os níveis de energias dos dispositivos com TAPCu-52, utilizando como camada *buffer* PEDOTs (VpAl 4083 e PH500) (Figura 58a) e nanopartículas de ZnO (Figura 58b).

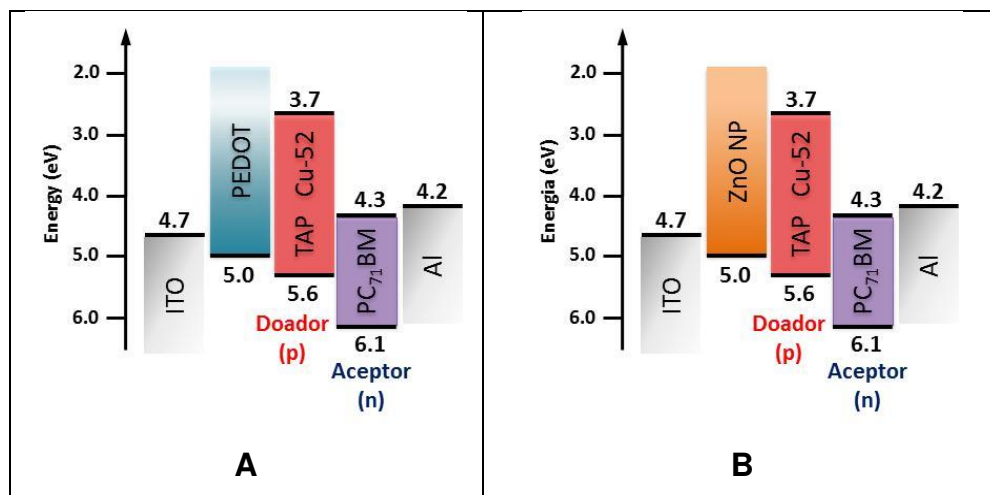


Figura 58: Níveis de energia para o dispositivo ITO/ PEDOT/ TAPCu-52: PC<sub>70</sub>BM/ Al (A) e ITO/ NP ZnO/ TAPCu-52:PC<sub>70</sub>BM/ Al (B).

Inicialmente foi feita caracterização em UV-VIS pelos espectros de absorção da dispersão do TAPCu-52 em diclorobenzeno 1:1 (Figura 59) e da solução da camada ativa (TAPCu-52: PC<sub>70</sub>BM) em diclorobenzeno 1:1,3 – 1%wt (Figura 60).

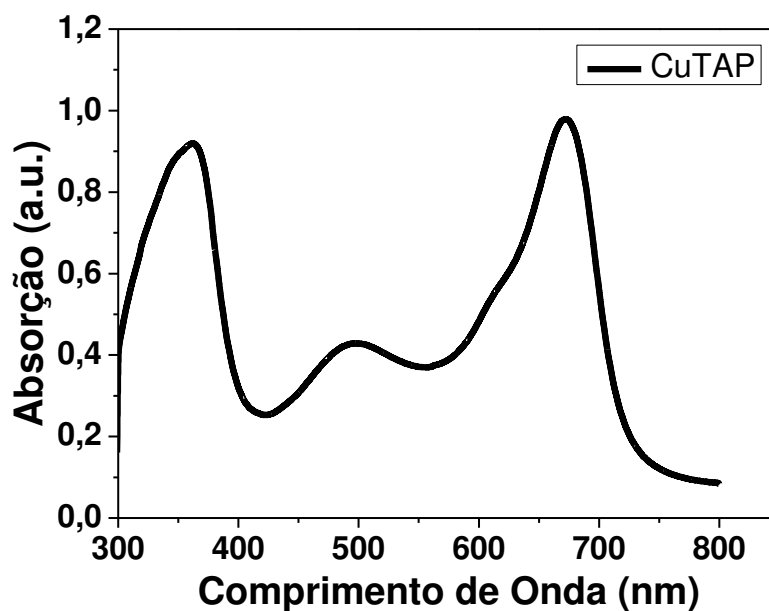


Figura 59: Espectro de absorção do material TAPCu-52 em DCB (1:1), feito em cubeta de quartzo.

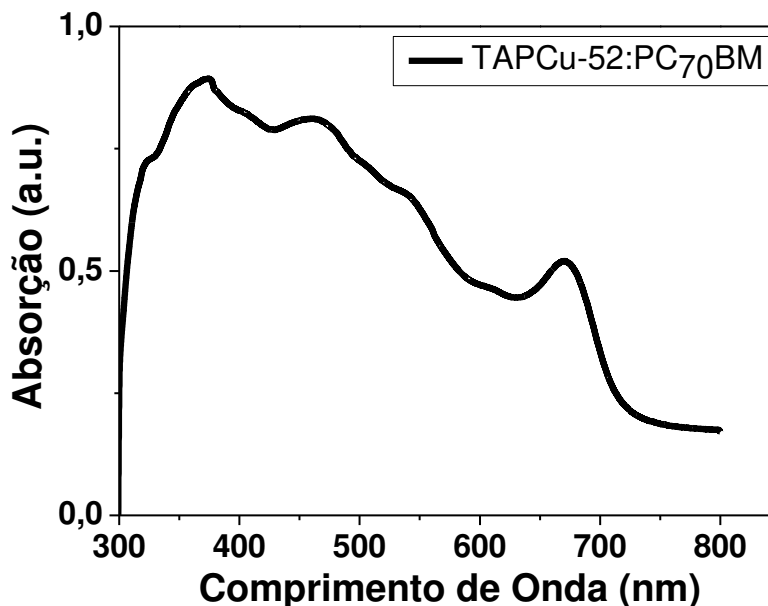


Figura 60: Espectro de absorção da camada ativa TAPCu-52: PC<sub>70</sub>BM em DCB 1:1,3 – 1%wt, feito em cubeta de quartzo.

O espectro de absorção do material TAPCu-52 apresenta grande absorção na região visível (400 à 700nm) e quando na mistura da heterojunção *bulk* existe ainda um aumento da intensidade de absorção nesta área.

Através de imagens de AFM foi possível notar o comportamento do TAPCu-52 na heterojunção *bulk*. A deposição do material para essa análise seguiu os parâmetros de aplicação da montagem dos dispositivos (800 rpm – 30 segundos). De acordo com Kietzke (2007) é possível analisar que as manchas mais claras correspondem ao material do tipo n (PC<sub>70</sub>BM) e a área mais homogênea é o TAPCu-52 (Figura 61a). Para confirmação disso, foi feito a extração do PC<sub>70</sub>BM com 1,8-dibromooctano (DBO), reagente em que é solúvel e foi refeita a análise de AFM do filme onde as manchas claras desaparecessem (Figura 61b).

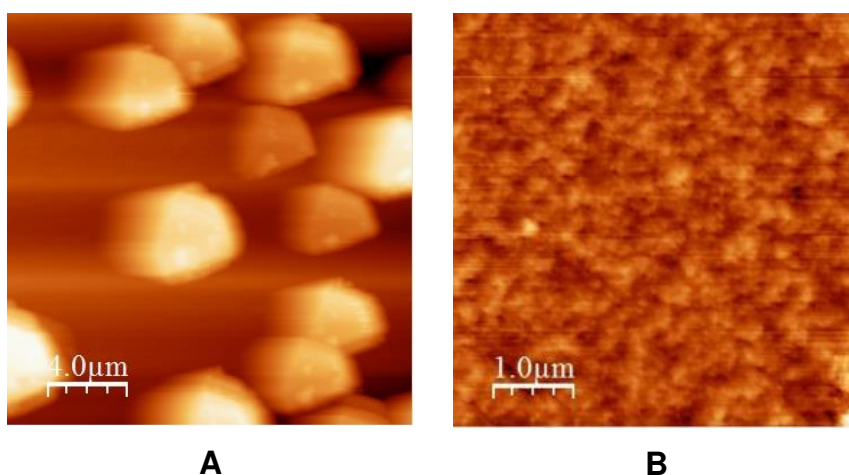


Figura 61: Imagens de AFM da heterojunção *bulk* (TAPCu-52: PC<sub>70</sub>BM) em substrato de quartzo (A); imagens de AFM após extração do material tipo n PC<sub>70</sub>BM (B).

Para avaliação de fluorescência do material e possível existência de *quenching* de fluorescência, foram feitos espectros de fluorescência do material e da solução heterojunção *bulk* (Figura 62). Através do espectro foi observado que não há existência de fluorescência no material TAPCu-52, nem quando puro nem quando em solução da heterojunção *bulk*, ou seja, não há perda de energia pelo material, o que o torna um composto de boa característica para aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Os únicos picos que aparecem no espectro correspondem ao solvente utilizado DCB.

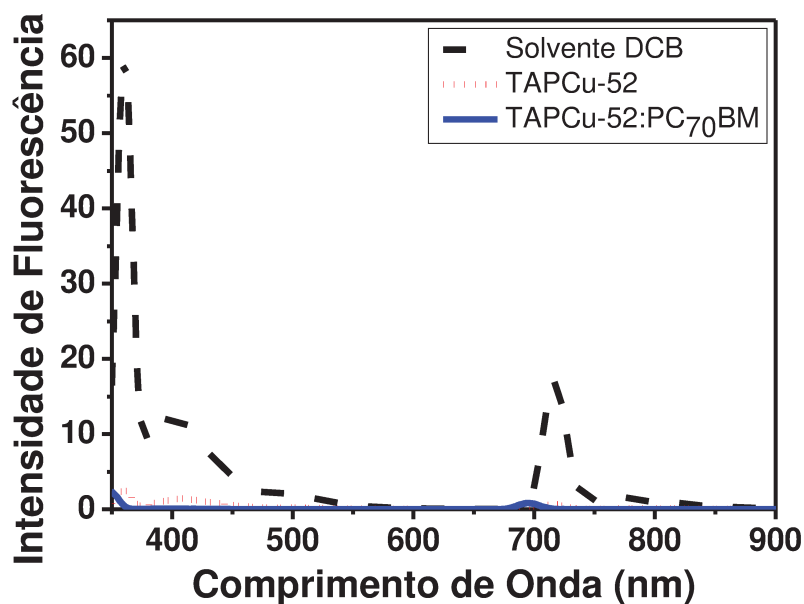


Figura 62: Espectro de fluorescência do composto TAPCu-52 em DCB (1:1) (pontilhado vermelho); da heterojunção em DCB 1:1,3 - 1%wt (linha contínua azul) e do solvente DCB (tracejado preto).

O preparo e concentração da solução seguiu os mesmos parâmetros do preparo para camada ativa P3HT: PC<sub>70</sub>BM, sendo, solução da heterojunção *bulk* TAPCu-52: PC<sub>70</sub>BM (1:1,3) - 1%wt e adição de aditivo 2,5%wt:

- ✓ PC<sub>70</sub>BM (fulereno – material tipo - n): 6,40 mg;
- ✓ TAPCu-52 (material tipo - p): 4,92 mg;
- ✓ Diclorobenzeno (solvente): 1 mL;
- ✓ 1,8 – Dibromooctano (aditivo): 25 µL. (2,5%wt)



Figura 63: Esquema do método de preparo da solução da camada ativa com material TAPCu-52.

A deposição feita por *spin coating* seguiu os mesmos parâmetros das células anteriores (rotação 800 rpm por 30 segundos).

Para os dispositivos com TAPCu-52 também foram aplicados as três diferentes camadas *buffer* sendo, PEDOT VpAl 4083 (não condutor); PEDOT PH500 (condutor) e NP ZnO. Também foram empregados os tratamentos térmico e químico nos dispositivos.

Foram construídas 12 dispositivos FV (total de 48 células) sendo destas, quatro dispositivos utilizando camada *buffer* de PEDOT não condutor (total de 16 células), quatro dispositivos com *buffer* PEDOT condutor (total de 16 células) e 4 dispositivos com *buffer* NP ZnO (total de 16 células). Após a construção dos dispositivos eles foram caracterizados através da curva IV para avaliação da eficiência (Figura 64; Figura 65 e Figura 66).

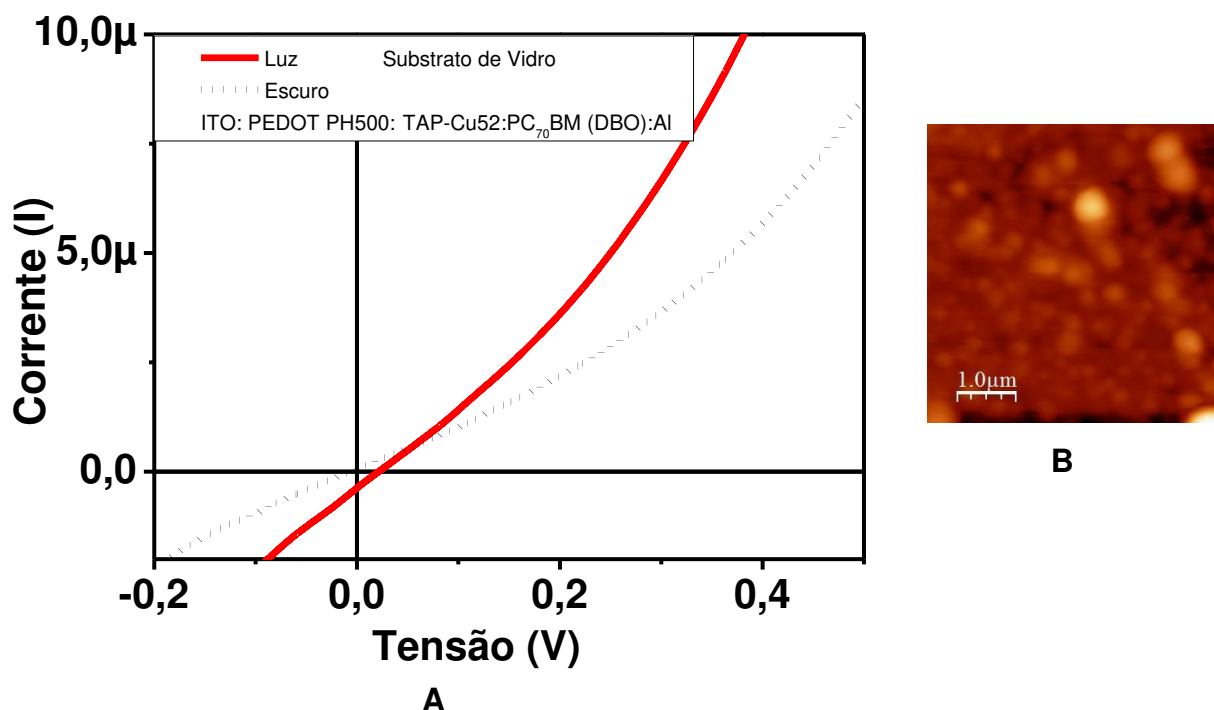


Figura 64: Curva IV da célula com camada ativa TAPCu-52: PC<sub>70</sub>BM, constituída por: ITO/ PEDOT PH 500/ TAPCu-52: PC<sub>70</sub>BM/ Al (A) e imagem de AFM da camada ativa (B).

A célula representada pela curva IV da Figura 64 resultou em valores de  $I_{\text{máx}} = 168 \text{ nA}$ ;  $V_{\text{máx}} = 11 \text{ mV}$ ;  $FF = 23,3$ ;  $R_s = 9,1 \times 10^4 \Omega$ ;  $R_{sh} = 4,7 \times 10^6 \Omega$  e  $\eta = 2,5 \times 10^{-5} \%$ .

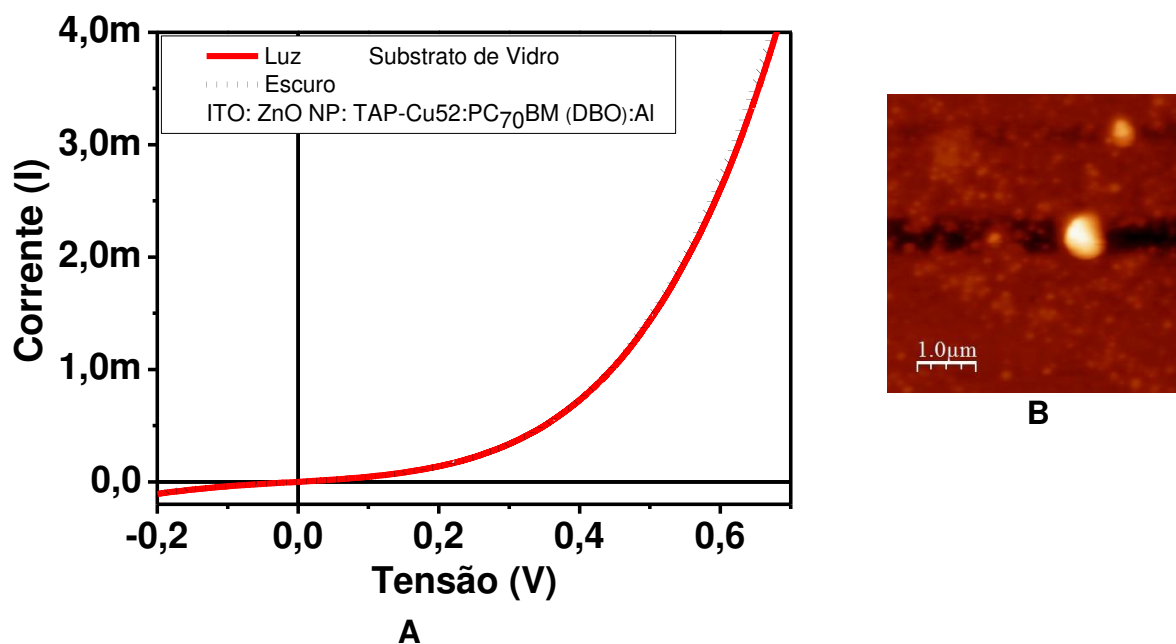


Figura 65: Curva IV da célula com camada ativa TAPCu-52: PC<sub>70</sub>BM, constituída por: ITO/ NP ZnO/ TAPCu-52: PC<sub>70</sub>BM/ Al (A) e imagem de AFM da camada ativa (B).

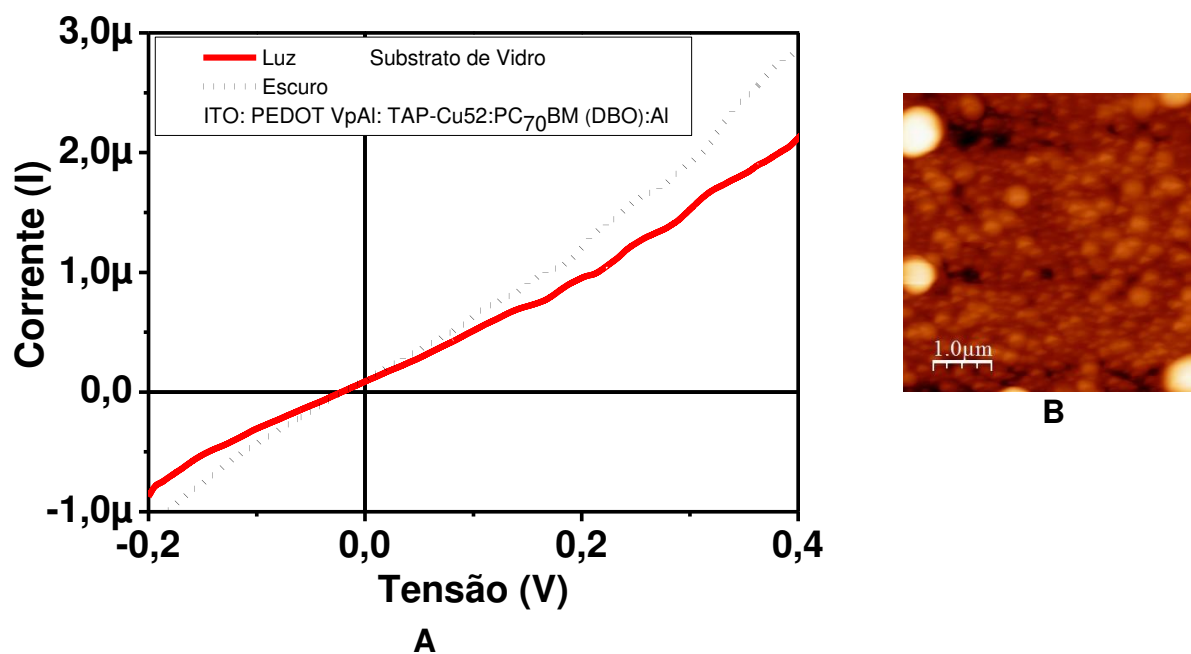


Figura 66: Curva IV da célula com camada ativa TAPCu-52: PC<sub>70</sub>BM, constituída por: ITO/PEDOT VpAl4083/TAPCu-52: PC<sub>70</sub>BM/Al (A) e imagem de AFM da camada ativa (B).

De todas as células fabricadas neste trabalho, as constituídas com o material TAPCu-52 foram as de pior desempenho. Num total de 48 células apenas uma obteve eficiência e bastante baixa ( $2,5 \times 10^{-5}\%$ ). Esse valor, mesmo baixo de eficiência, comprova que o composto funciona como material doador na camada ativa do FV. Porém, por ser um material nunca antes aplicado em FV é necessário que seja feito um estudo aprofundado para essa aplicação, onde deve ser testada a concentração da solução da camada ativa, os métodos de deposição, aplicação ou não de tratamentos térmicos e químicos, etc. (assim como foi feito com a camada ativa padrão, seção 4.2., para encontrar seu ponto de melhor desempenho). Pesquisas mostram que nem todos os materiais utilizados em dispositivos OPV necessitam da aplicação de tratamento térmico e químico (DANG, *et al.*, 2011) (JO, *et al.*, 2009).

A célula que obteve eficiência teve como camada *buffer* PEDOT condutor e seus valores de resistências estão dentro do ideal ( $R_s < R_{sh}$ ) onde  $R_s = 9,1 \times 10^4 \Omega$  e  $R_{sh} = 4,7 \times 10^5 \Omega$ , porém os valores das resistências estão muito próximos (como nas células anteriores) e isso acaba afetando sua curva IV. A influência dos valores de resistência pode ser observada tanto no quadrante 3 afetado pela  $R_{sh}$  que, conseqüentemente, diminui o  $P_{m\acute{a}x}$ , quanto no quadrante 1 afetado pela  $R_s$ .

As curvas IV das células com camada *buffer* de ZnO (Figura 65) foram as que apresentaram mais característica de diodo, porém com eficiência negligenciável. As células com *buffer* de PEDOT não condutor (Figura 66) apresentaram curva IV com característica ôhmica (o que indica alta resistividade) e também não obtiveram eficiência. As imagens de AFM mostram a formação dos domínios de PC<sub>70</sub>BM sendo, para células com PEDOT condutor domínios pequenos e em grande quantidade. Para célula com ZnO domínios grandes e em menor quantidade e para PEDOT não condutor domínios pequenos e em grande quantidade.

Os ajustes e novos testes deste material com aplicação na camada ativa de FV entram como sugestão de trabalho futuro.

A Tabela 6 mostra, de forma resumida, os valores de eficiência das células OPVs com material TAPCu-52 na camada ativa, de curvas IV apresentadas anteriormente.

Tabela 6: Tabela com os valores obtidos para a maioria das células com material TAPCu-52, com as três diferentes camadas *buffer* PEDOT VpAl; PEDOT PH500 e NP de ZnO.

<b>Células Construídas</b>	<b>PEDOT VpAl (<math>\eta</math> %)</b>	<b>PEDOT PH500 (<math>\eta</math> %)</b>	<b>NP ZnO (<math>\eta</math> %)</b>
<b>TAPCu-52 (tipo-p)</b>	0,0...	<b>0,000025</b> ( $2,5 \times 10^{-5}$ )	0,0...

### **5.7.2. APLICAÇÃO NPEOXA COMO ADITIVO NA HETROJUNÇÃO BULK (P3HT: PC<sub>70</sub>BM)**

O composto sintetizado por Cristiano *et. al.*(2005), foi aplicado nos dispositivos como aditivo na camada ativa P3HT: PC<sub>70</sub>BM. Para atuar como aditivo é necessário que o composto tenha seu nível de energia próximo ao dos materiais que compõe a heterojunção *bulk*, para que seja facilitado o transporte das cargas.

Para encontrar os seus níveis de energia para HOMO e LUMO foi necessário fazer análise de voltametria cíclica (Figura 68) e pelos seus pontos de oxidação e/ou redução calcular esses valores.

Os valores de HOMO e LUMO são calculados através das equações 6 e 7, apresentadas a seguir:

$$E_{\text{HOMO}} = - (E_{\text{onset}}^{\text{oxi}} \text{ vs } F_{\text{C}}^+/F_{\text{C}} + 5.1 \text{ (eV)}) \quad (6)$$

$$E_{\text{LUMO}} = - (E_{\text{onset}}^{\text{red}} \text{ vs } F_{\text{C}}^+/F_{\text{C}} + 5.1 \text{ (eV)}) \quad (7)$$

O valor de *Eonset oxidação* é retirado através do primeiro pico dado pelo voltamograma na oxidação (eixo positivo) e o valor de *Eonset redução* é dado pelo primeiro pico na redução (eixo negativo).

O composto (NPEOXA) exibiu onda de redução quase reversível na varredura anódica (n-tipo) e nenhuma onda de oxidação, por isso é necessário para calcular HOMO e LUMO, que o valor da energia de *gap* ( $E_g$ ) do composto seja retirado a partir do seu espectro de absorção ( $E_g$  óptico). Para isso é retirado o valor da corrente de entrada (*Ionset*) a partir de uma reta feita da prolongação do pico de absorção com

maior comprimento do espectro (como feito no espectro da Figura 67, reta pontilhada vermelha), quando essa reta estiver em interseção com o eixo X é possível encontrar o valor de  $\lambda_{onset}$  em nm. Para chegar ao valor do  $E_g$  é necessário fazer uma conversão de unidade, de nm para eV (equação 8). Os fótons com energia maiores que  $E_g$  são absorvidos, enquanto que fótons com energia menor que  $E_g$  são transmitidos. O valor de  $E_g$  pode ser extraído a partir da borda do espectro de absorção UV-Vis-NIR do material.

$$\text{Conversão de unidade de nm para eV} = 1240 / \text{nm} \quad (8)$$

logo: 
$$\text{eV} = 1240 / 370\text{nm}$$
  

$$\text{eV} = 3,35 \text{ eV}$$

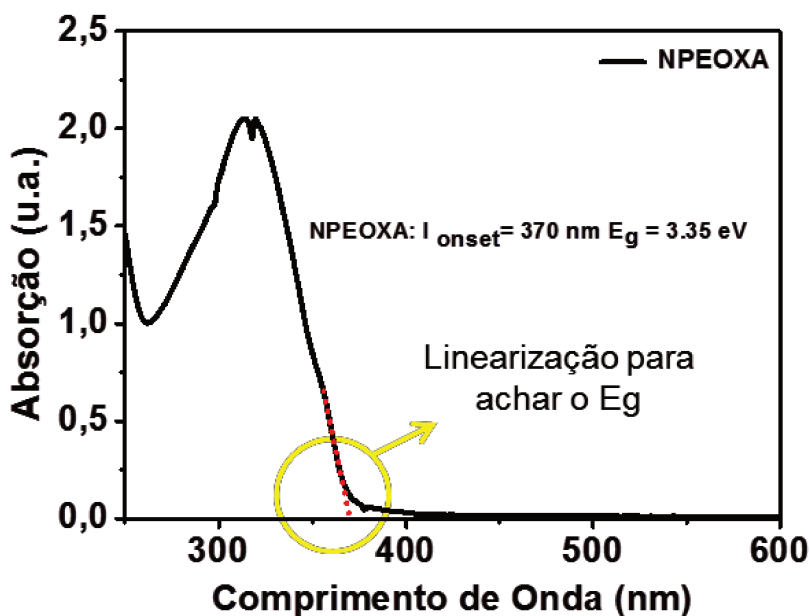


Figura 67: Espectro absorção compostos, com retas traçadas para cálculo  $E_g$ .

Para aplicar os valores na equação 2 ainda é preciso encontrar o valor do  $E_{onset}^{red}$ , que é retirado do voltamograma do composto pela intersecção das retas feitas a partir dos picos de redução (pontilhado vermelhos – Figura 68) que está tomando -5.1 eV como nível de energia em relação ao ferroceno no vácuo. O valor da intersecção das retas é retirado por ferramenta do programa utilizado (OriginPro 8,5), sendo,  $E_{onset}^{red} = -1,7 \text{ V}$ .

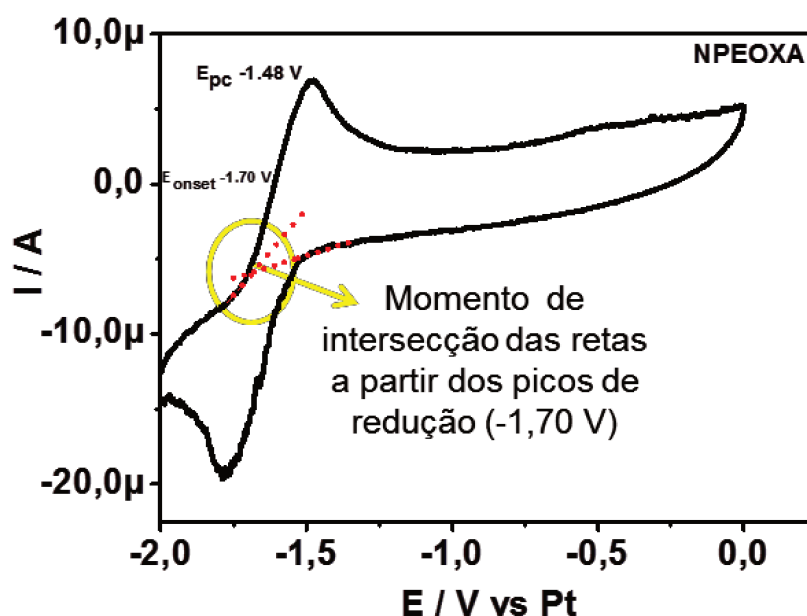


Figura 68: Processo de redução quase reversível, retirado de voltamograma do composto NPEOXA para cálculo dos seus níveis de HOMO e LUMO.

$$\text{Logo: } E_{\text{LUMO}} = - (E_{\text{onset}}^{\text{red}} \text{ vs } F_{\text{C}}^+/F_{\text{C}} + 5.1 \text{ (eV)}) \quad (6)$$

$$E_{\text{LUMO}} = - (-1,70\text{V} + 5,1(\text{eV}))$$

$$E_{\text{LUMO}} = 3,4 \text{ eV}$$

$$\text{Sabendo que, } E_{\text{g}} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} \quad (7)$$

$$\text{Tem-se: } 3,35 \text{ eV} = E_{\text{HOMO}} - (3,4 \text{ eV})$$

$$E_{\text{HOMO}} = 6,75 \text{ eV}$$

Tabela 7: Valor de  $E_{\text{g}}$ ;  $E_{\text{onset}}^{\text{red}}/\text{V}$ ;  $E_{\text{onset}}^{\text{oxi}}/\text{V}$  e níveis HOMO/LUMO do composto NPEOXA.

Composto	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}/\text{eV}^{\text{d}}$	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}/\text{V}$	$E_{\text{onset}}^{\text{oxi}}/\text{V}$	LUMO/eV	HOMO/eV
NPEOXA	3.35	-1.70	-	3.40	6.75

Assim, os níveis de energia para as células montadas com o material NPEOXA como aditivo na camada ativa, ficam:

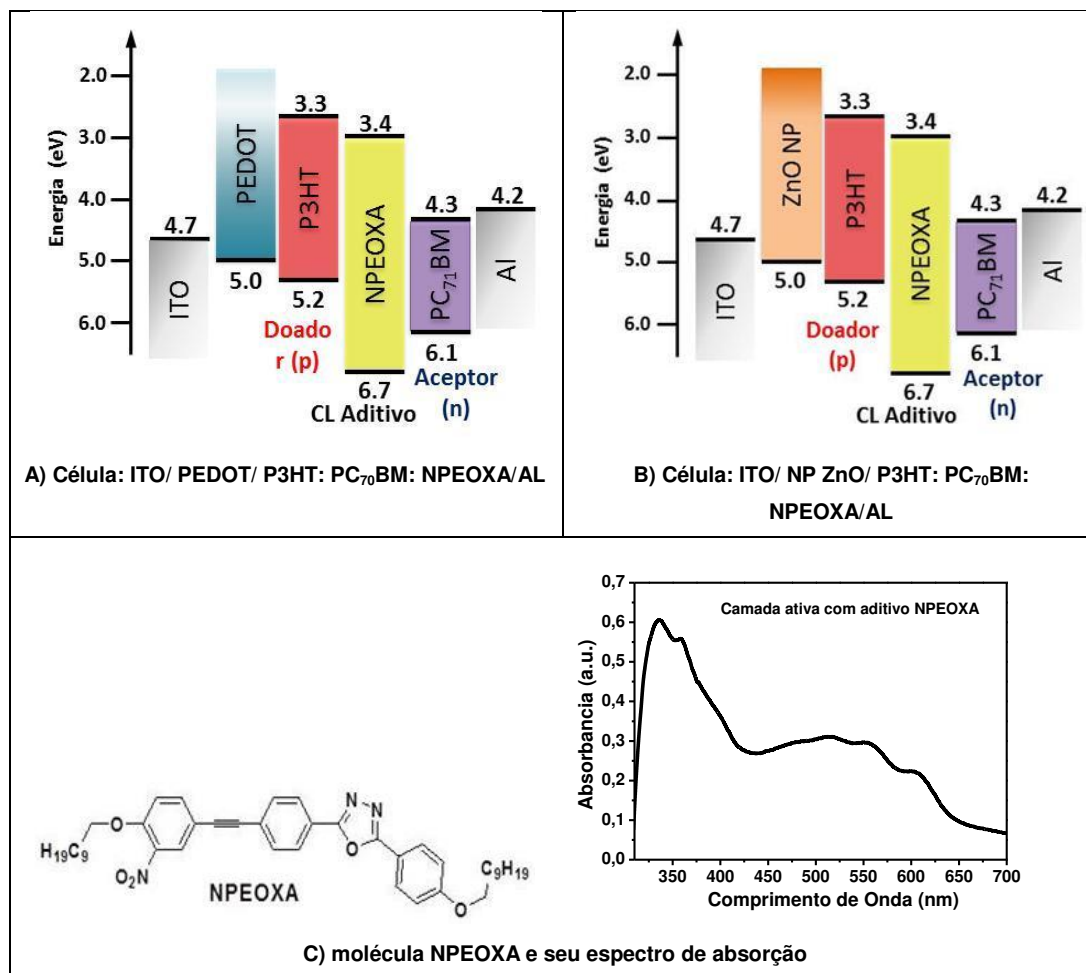


Figura 69: Nível de energia do CL NPEOXA, para células com PEDOT (A); para células com NP ZnO (B) e molécula do composto NPEOXA e espectro de absorção da camada ativa com CL NPEOXA (C).

As células construídas com NPEOXA seguiram as mesmas condições da célula padrão do trabalho (P3HT: PC<sub>70</sub>BM: DBO), apenas foi trocado o aditivo utilizado de DBO para NPEOXA. Logo:

- ✓ PC<sub>70</sub>BM (fulereno – material tipo - n): 6,40 mg;
- ✓ P3HT (polímero conjugado - material tipo - p): 4,92 mg;
- ✓ Diclorobenzeno (solvente): 1 mL;
- ✓ NPEOXA (aditivo): 37mg. (2,5%wt).

Na sequencia, as três melhores curvas obtidas são apresentadas nas Figura 70, Figura 71, Figura 72, sendo uma de cada constituição das camadas feitas.

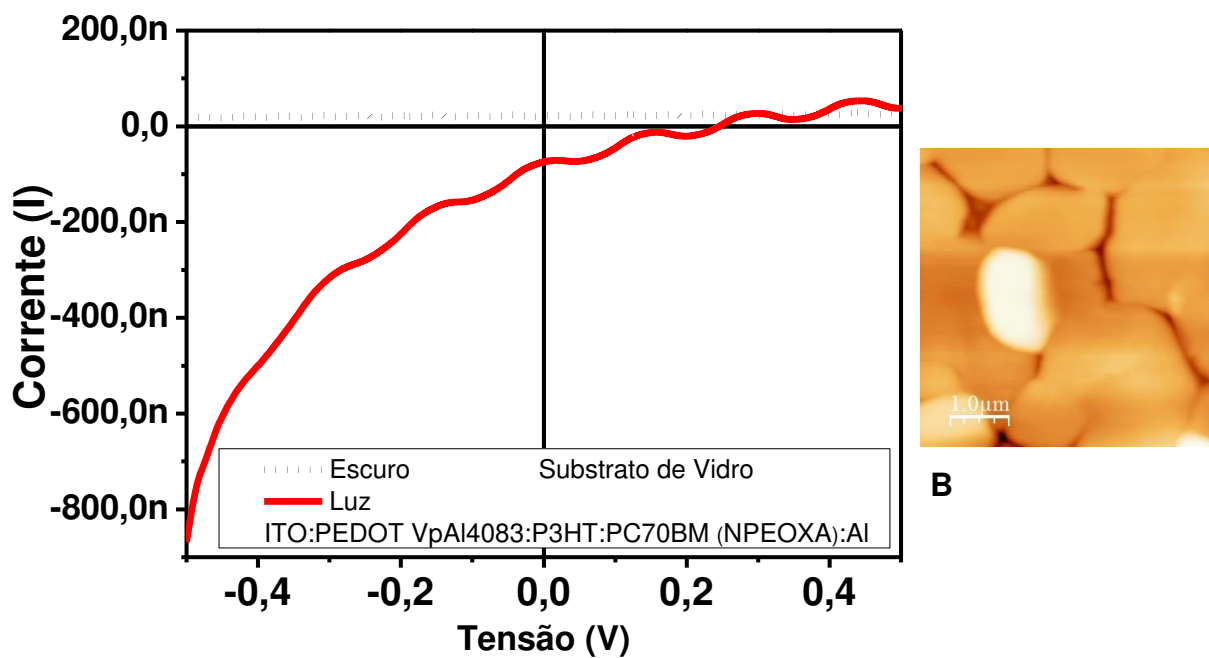


Figura 70: Curva IV obtida para células construídas com PEDOT VpAl4083 e aditivo NPEOXA na heterojunção *bulk*, obedecendo a seguinte estruturação: ITO/ PEDOT/ P3HT: PCBM: NPEOXA/ Al (A) e imagem de AFM da camada ativa (B).

A célula representada na curva IV da Figura 70 resultou em valores de  $I_{\text{máx}} = 54$  nA;  $V_{\text{máx}} = 90$  mV;  $FF = 21,3$ ;  $R_s = 1,4 \times 10^9 \Omega$ ;  $R_{sh} = 1,7 \times 10^{10} \Omega$  e  $\eta = 0,1 \times 10^{-3}\%$ .

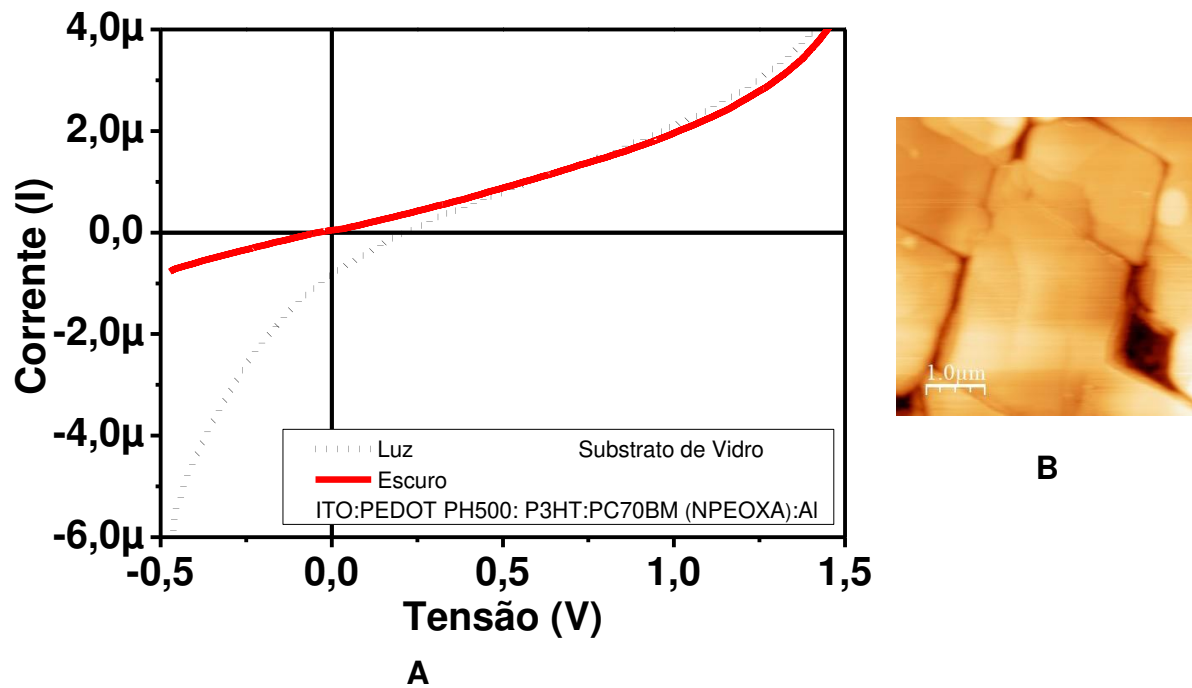


Figura 71: Curva IV obtida para células construídas com PEDOT PH500 e aditivo NPEOXA na heterojunção *bulk*, obedecendo a seguinte estruturação: ITO/ PEDOT/ P3HT: PCBM: NPEOXA/ Al (A) e imagem de AFM da camada ativa (B).

A célula representada na curva IV da Figura 71 resultou em valores de  $I_{\text{máx}} = 354 \text{ nA}$ ;  $V_{\text{máx}} = 90 \text{ mV}$ ;  $\text{FF} = 23,3$ ;  $R_s = 1,6 \times 10^6 \Omega$ ;  $R_{\text{sh}} = 2,5 \times 10^5 \Omega$  e  $\eta = 0,4 \times 10^{-3}\%$ .

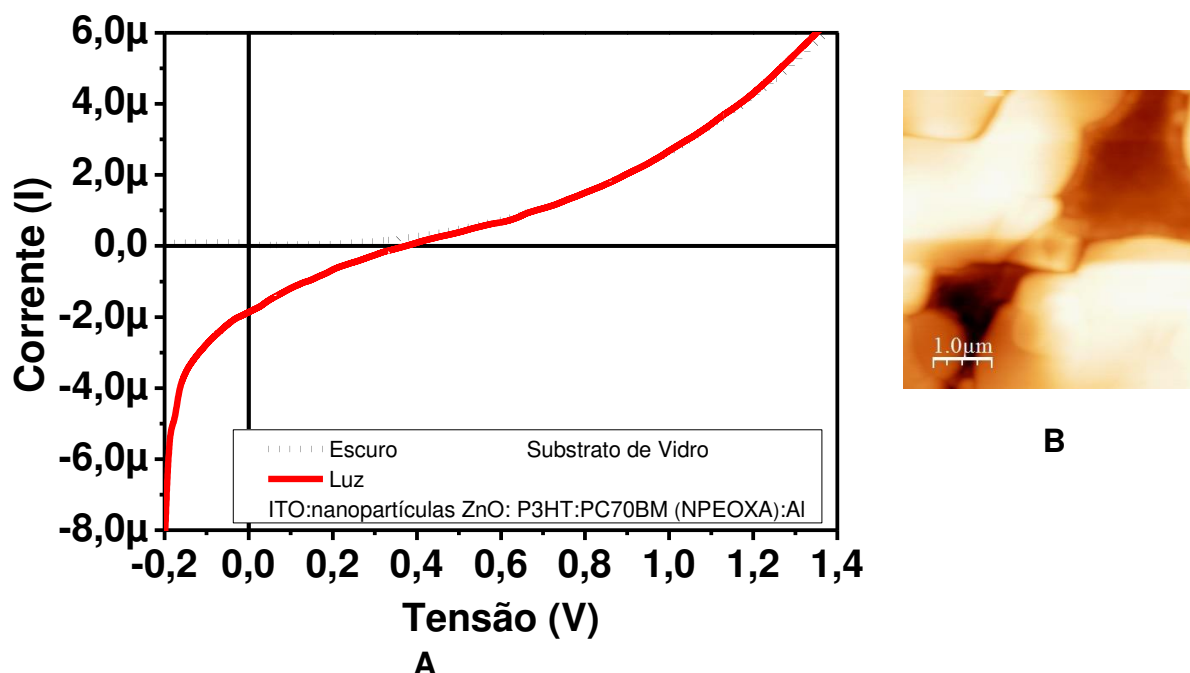


Figura 72: Curva IV obtida para células construídas com nanopartículas de ZnO e aditivo NPEOXA na heterojunção *bulk*, obedecendo a seguinte estruturação: ITO/ NP ZnO/ P3HT:PCBM:NPEOXA/ Al (A) e imagem de AFM da camada ativa (B).

A célula representada na curva IV da Figura 72 resultou em valores de  $I_{\text{máx}} = 354 \text{ nA}$ ;  $V_{\text{máx}} = 90 \text{ mV}$ ;  $FF = 23,3$ ;  $R_s = 1,6 \times 10^6 \Omega$ ;  $R_{sh} = 2,5 \times 10^5 \Omega$  e  $\eta = 0,4 \times 10^{-3} \%$ . O melhor resultado obtido para as células feitas com camada ativa P3HT:PCBM:NPEOXA, foi para células com camada *buffer* de NP ZnO ( $\eta = 0,001 \%$ ). No caso destes dispositivos todas as curvas IV apresentam característica de diodo quando feitas no escuro, porém quando iluminadas as curvas são afetadas no 3º quadrante, ou seja, pela  $R_{sh}$  e prejudicando assim o valor de  $P_{\text{máx}}$  do dispositivo FV, provavelmente devido à existência de um caminho alternativo que a fotocorrente gerada esteja seguindo. Outro fato percebido nestes dispositivos foi a distribuição dos domínios de PC<sub>70</sub>BM na camada ativa. Os domínios, observados por AFM, encontram-se muito grandes e pouco separados. Isso pode ocorrer pelo fato de o material NPEOXA não estar tendo a funcionalidade esperada, de auxiliar na separação dos materiais da camada ativa, e conseqüentemente, aumentar a região espaço carga.

A Tabela 8 mostra, de forma resumida, os valores de eficiência das células OPVs com material NPEOXA como aditivo na camada ativa, das curvas IV apresentadas anteriormente.

Tabela 8: Tabela com os valores obtidos para a maioria das células com material NPEOXA, com as três diferentes camadas buffer PEDOT VpAl; PEDOT PH500 e NP de ZnO.

<b>Células Construídas</b>	<b>PEDOT VpAl (<math>\eta</math> %)</b>	<b>PEDOT PH500 (<math>\eta</math> %)</b>	<b>NP ZnO (<math>\eta</math> %)</b>
<b>NPEOXA (aditivo)</b>	0,0001 ( $1 \times 10^{-4}$ )	<b>0,0004</b> ( $4 \times 10^{-4}$ )	0,0001 ( $1 \times 10^{-4}$ )

### **5.8. SUBSTITUIÇÃO DO ITO POR PEDOT: PSS CONDUTOR COMO POR SPRAY**

O método convencional de deposição por *spray* depende de ar ou de um gás inerte, até mesmo para a atomização de líquidos. Jatos de ar comprimido introduzidos na corrente da solução que será depositada, quebra este fluido em pequenas gotículas que são transportadas para a superfície do substrato pela corrente de ar. Esta técnica de deposição de alto rendimento é mais conhecida por seu grande número de aplicações em pintura e na agricultura, por exemplo. Mais recentemente, o método tem demonstrado ser valioso na microeletrônica, energia FV à base de silício, *displays* de cristal líquido, entre outros. Métodos de deposição por *spray* são interessantes também na área da eletrônica orgânica porque resultam em filmes homogêneos, com grande área delimitada em diferentes substratos, utilizando praticamente qualquer tipo de fluido. Nos últimos cinco anos, um número crescente de publicações introduziu o *spray* convencional, como forma eficiente de obter filmes ativos ou emissivos, camadas finas ou mesmo eletrodos condutores transparentes em OPV, transistores orgânicos (OFETs) e estruturas fotodiodo. Na maioria destes artigos, a pulverização é produzida por um simples *spray* manual semelhante ao utilizada por pintores. No entanto, muito recentemente, a utilização do sistema ultrassônico tem atraído a atenção com o objetivo de obter filmes mais uniformes e melhorar a reprodutibilidade em áreas maiores (STEIRER, *et al.*, 2009) (LI, *et al.*,

2012). A Figura 73 resume o processo de atomização e as características principais de ambos os sistemas de deposição por *spray* manual e ultrassônico.

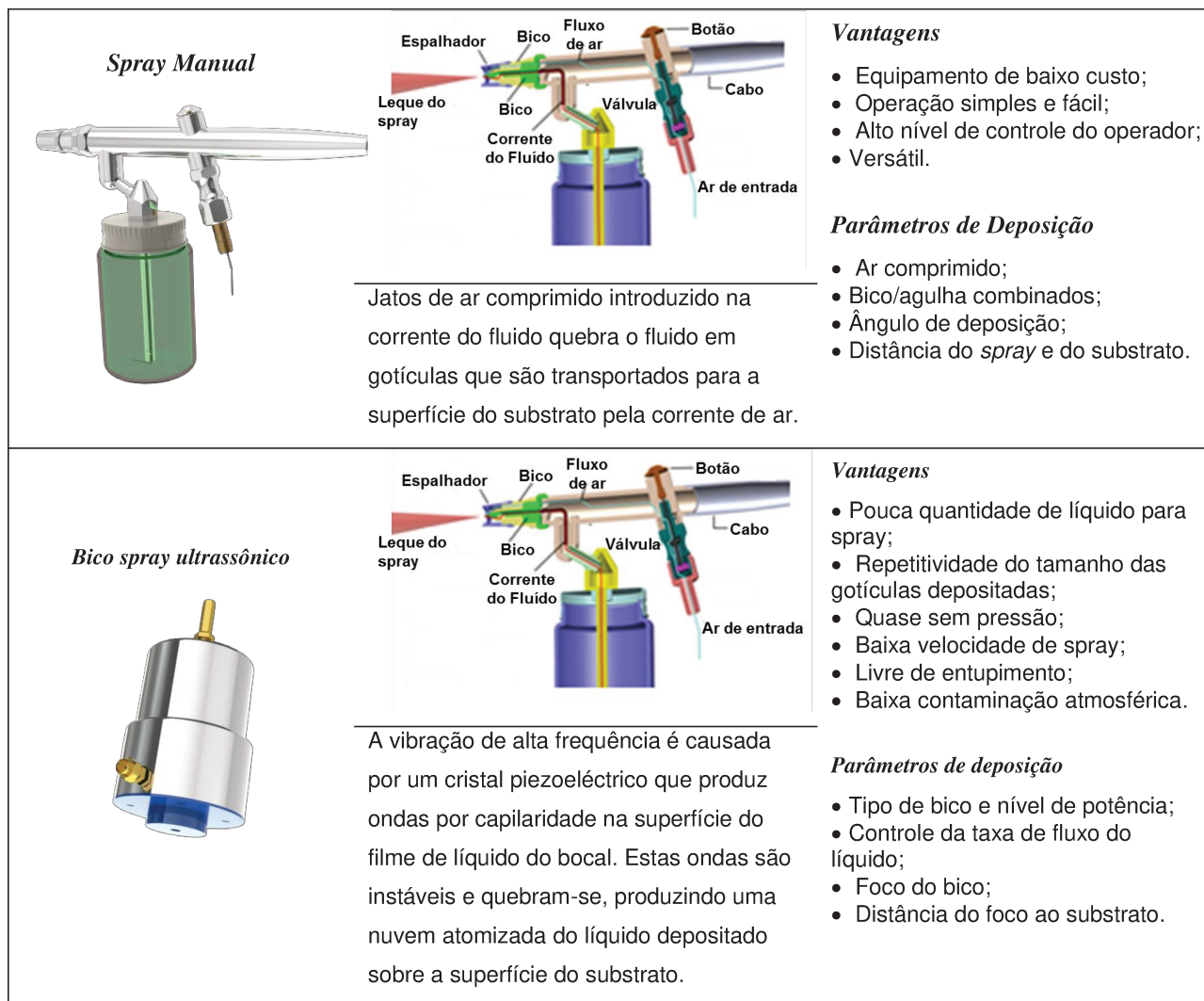


Figura 73: Descrição genérica dos processos de deposição por *spray* sendo, manual e ultrassônico.

O eletrodo anodo do dispositivo FV deve ser composto de filme semicondutor transparente. Normalmente são usados óxidos transparentes condutores (TCOs), como por exemplo, o ITO (usado neste trabalho), e deve apresentar características ópticas e elétricas favoráveis para um bom desempenho dos dispositivos, como: boa transparência, banda proibida entre 4,4~4,8 eV, baixa resistividade elétrica, estabilidade química e fácil corrosão. Apesar de apresentar as características essenciais para eletrodo anodo de FV, índio (presente no ITO) é um metal raro, caro e muito difícil de ser reciclado. Além disso, o ITO é fabricado por meio de um processo

de pulverização catódica sob vácuo que necessita de extremo consumo de energia (AZZOPARDI, *et al.*, 2011).

Por estes motivos, foi estudada neste trabalho a substituição do ITO por PEDOT: PSS condutor com deposição pelo método de *spray*. O PEDOT é um polímero condutor transparente com alta ductilidade que transporta cargas positivas e o PSS é composto poliestireno sulfonato de sódio. Parte dos grupos sulfonados são desprotonados e transportam carga negativa (função de contra íon para o PEDOT que fica com a carga positiva) (GROENENDAAL, *et al.*, 2000), (NIKLOU e MALLIARAS 2008), (SANTOS, *et al.*, 2010).

### 5.8.1. SPRAY MANUAL X SPRAY ULTRASSÔNICO

Os filmes foram feitos em duplicata e uma amostra de cada ainda foi submetida a tratamento químico feito com etileno glicol (EG) e foram avaliados no que diz respeito às suas propriedades morfológicas, ópticas (Tabela 9) e elétricas (Tabela 10).

Tabela 9: Imagens de microscopia óptica e AFM dos filmes depositados por *spray* manual e ultrassônico. (Escala de 100  $\mu\text{m}$  para Imagens de microscopia óptica e de 2  $\mu\text{m}$  para AFM).


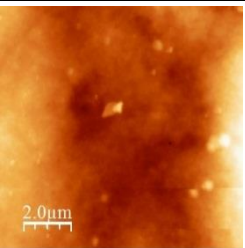
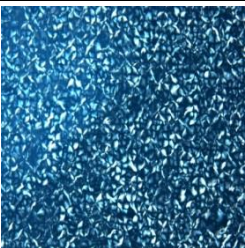
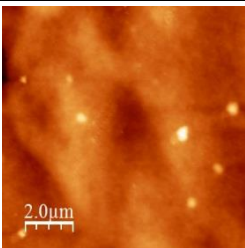
T (°C)	Spray Manual		Spray Ultrassônico	
	Imagem Microscopia Óptica	Imagem de AFM	Imagem Microscopia Óptica	Imagem de AFM
100				
	A	B	C	D

Tabela 10: Efeitos na condutividade ( $\sigma$ ) e rugosidade média ( $R_{rms}$ ) dos filmes com e sem tratamento químico com EG.

Sistema de deposição por <i>Spray</i>	T (°C)	Sem tratamento EG		Com tratamento EG	
		$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )	$R_{rms}$ (nm)	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )	$R_{rms}$ (nm)
Manual	100	125,3	68,9	280,1	33,8
Ultrassônico	100	268,0	26,2	415,0	31,9

No geral o método de *spray* ultrassônico resultou em películas mais homogêneas e condutividade quase duas vezes maiores do que os filmes feitos por *spray* manual. A condutividade dos filmes com pós-tratamento com EG foi aumentada em pelo menos 30% atingindo um máx de 415 S.cm<sup>-1</sup> para *spray* ultrassônico.

Após análise dos resultados foi escolhido o método de deposição por *spray* ultrassônico, para deposição nos dispositivos, por ter mais reprodutibilidade quanto à camada de deposição e consequentemente na espessura, também maior homogeneidade do filme. Pode ser observado também que os filmes com tratamento químico de EG tem maior condutividade. Essa mudança ocorre, segundo (OUYANG, *et al.*, 2004), devido a efeito na configuração da cadeia polimérica causado pelo EG. A cadeia de PEDOT: PSS sem tratamento químico de EG apresenta uma estrutura benzóica com conformação helicoidal e após o tratamento com EG a estrutura da cadeia passa a ser do tipo quinóide onde as ligações duplas do benzeno saem do anel e a conformação molecular é alterada para planar. Ainda segundo Ouyang, *et al.*, 2004 é concluído que a estrutura benzoica favorece o meio helicoidal e a estrutura quinoide favorece ao meio linear. Por isso é proposto que o meio helicoidal e o linear existem no filme de PEDOT: PSS, porém a conformação helicoidal se transforma em linear após o aumento da condutividade (que ocorre com o tratamento de EG). Consequentemente a interação entre as cadeias de PEDOT na conformação linear mostra-se mais forte do que na conformação helicoidal.

As deposições dos filmes de PEDOT depositados por *spray* apresentaram espessura aproximada de 222 nm (Figura 74). Foi feito um degrau com fita adesiva (kapton) antes da deposição que foi retirado, formando um degrau na amostra, para que a espessura do filme pudesse ser medida. O pico de maior intensidade (aproximadamente 2200 nm) que aparece na Figura 74 representa o local onde a fita foi retirada.



Figura 74: Dados gerados através de Dektak, para análise da espessura dos filmes de PEDOT depositados por spray.

A seguir são apresentadas (Figura 75 e Figura 76) curvas IV que representam uma média dos obtidos pelas células FV com a seguinte composição: PEDOT PH500/ P3HT: PC70BM: DBO/ Al. Foram feitas um total de 46 células FV com essa composição.

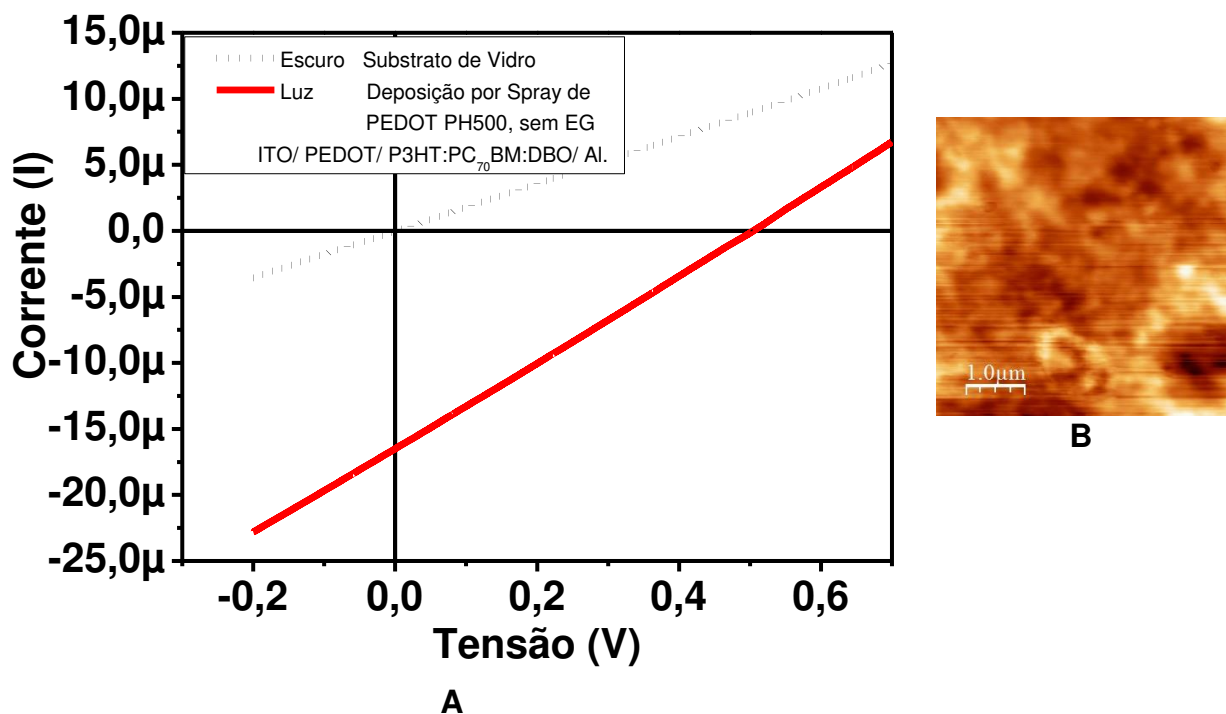


Figura 75: Curva IV obtida para as células com anodo PEDOT condutor depositado por spray sem tratamento de EG, obedecendo a seguinte estruturação: PEDOT/ P3HT: PCBM: DBO/ Al (A) e imagem de AFM da camada ativa (B).

A célula OPV com eletrodo anodo PEDOT condutor e tratamento com EG apresentou resultados de  $I_{\text{máx}} = 8,31 \mu\text{A}$ ;  $V_{\text{máx}} = 253 \text{ mV}$ ;  $\text{FF} = 25,4$ ;  $R_s = 3 \times 10^5 \Omega$ ;  $R_{\text{sh}} = 3,7 \times 10^8 \Omega$  e  $\eta = 0,02\%$ .

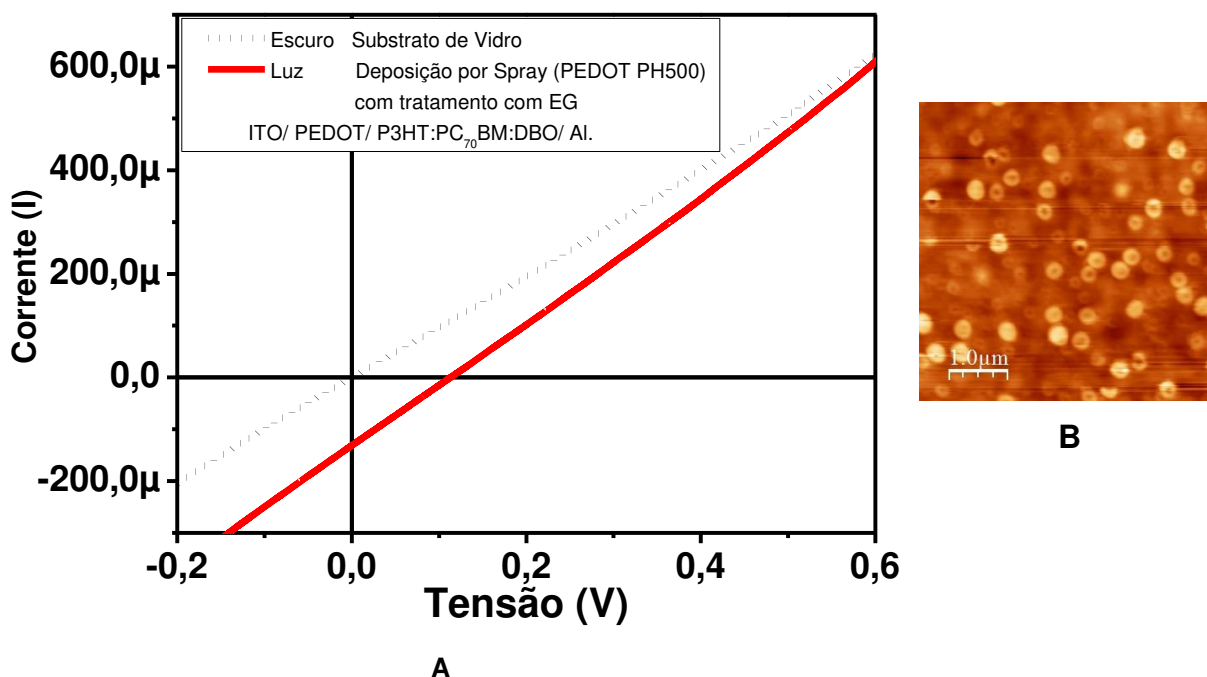


Figura 76: Curva IV obtida para as células com anodo PEDOT condutor depositado por spray com tratamento de EG, obedecendo a seguinte estruturação: PEDOT/ P3HT: PCBM: DBO/ Al (A) e imagem de AFM da camada ativa (B).

A célula OPV com eletrodo anodo PEDOT condutor sem tratamento com EG apresentou resultados de  $I_{\text{máx}} = 68 \mu\text{A}$ ;  $V_{\text{máx}} = 53 \text{ mV}$ ;  $\text{FF} = 24,9$ ;  $R_s = 1,6 \times 10^5 \Omega$ ;  $R_{\text{sh}} = 8,3 \times 10^7 \Omega$  e  $\eta = 0,04\%$ . Logo o melhor resultado, em eficiência, para as células FV feitas por deposição de *spray* foi de  $\eta = 0,04\%$  para células com tratamento de EG. As curvas IV retiradas destas células apresentaram característica ôhmica (como uma quase reta). As resistências estão dentro do esperado, onde  $R_s < R_{\text{sh}}$ , porém, como nos casos anteriores, seus valores estão ainda muito próximos, o que pode causar esse efeito (ôhmico) na reta.

A

Tabela 11 mostra, de forma resumida, os valores de eficiência das células OPVs com eletrodo anodo PEDOT condutor com e sem tratamento de EG, das curvas IV apresentadas anteriormente.

Tabela 11: Tabela com os valores de eficiência obtidos para a maioria das células com anodo PEDOT PH500 depositadas por spray. Com e sem tratamento químico com EG.

<b>Célula com anodo PEDOT PH500 (depositadas por <i>spray</i>)</b>	<b><math>\eta</math> (%)</b>
<b><u>Com</u> tratamento de EG</b>	<b>0,04</b> ( $4 \times 10^{-2}$ )
<b><u>Sem</u> tratamento de EG</b>	0,02 ( $2 \times 10^{-2}$ )

## CAPÍTULO VI

### CONCLUSÕES

- A pesquisa foi iniciada com estrutura de OPV: ITO/ PEDOT VpaI/ P3HT: PC<sub>60</sub>BM/ Al. A partir desta estrutura, os primeiros resultados de eficiência de fotoconversão obtidos foram negligenciáveis.
- Logo foi realizada uma intensa caracterização de todos os materiais utilizados e feito ajuste de parâmetros de preparo da solução da camada ativa e suas deposições. Além disso, foram introduzidas etapas intermediárias de tratamentos térmico e químico.
- Após as alterações de parâmetros físico-químicos foi possível obter células fotovoltaicas com eficiência de conversão ( $\eta$ ) de  $8 \times 10^{-4}\%$ , seguindo a mesma estrutura inicial (ITO/ PEDOT VpAl/ P3HT: PC<sub>60</sub>BM/ Al). Estas células foram utilizadas como padrão de comparação para os outros dispositivos fabricados.
- Logo foram aplicados novos materiais na camada *buffer* dos dispositivos, utilizando-se PEDOT condutor e NP de ZnO e mantendo-se a mesma solução da camada ativa. Foi possível obter resultados em eficiência de conversão para as células com PEDOT condutor de até  $4 \times 10^{-2}\%$  e para ZnO de até  $1 \times 10^{-3}\%$ . Comparadas com a célula padrão pode-se obter uma boa melhora na eficiência de conversão da ordem de 100x para o caso do uso do PEDOT condutor. Além disso, ambas as modificações melhoram sensivelmente o comportamento da curva IV de diodo das células OPV.
- Da mesma forma, dispositivos com as três diferentes camadas *buffer* (PEDOTs e ZnO) foram fabricados sobre plástico PET ao invés de vidro. O melhor resultado obtido para as OPV flexíveis foi para os dispositivos com camada *buffer* de PEDOT condutor chegando a uma eficiência de conversão de  $3 \times 10^{-2}\%$ . As células com PEDOT VpAl obtiveram  $\eta$  de  $6 \times 10^{-6}\%$  e com NP de ZnO  $\eta$  negligenciável.
- O material TAPCu-52, nunca havia sido testado na aplicação em OPVs. Assim, dispositivos OPV tendo como camada ativa TAPCu-52: PC<sub>70</sub>BM (1:1,3) foram fabricados usando o mesmo modo de preparo das células padrão iniciais (P3HT:PC<sub>70</sub>BM). Mesmo com funcionalidade apenas para células com PEDOT condutor e com  $\eta$  bastante baixa de  $2 \times 10^{-5}\%$ , foi possível afirmar que o material é

adequado para aplicação em OPV. O baixo valor de  $\eta$  pode estar ligado ao fato de ser um material novo para a aplicação e necessitar de ajustes de parâmetros específicos para aumentar a morfologia da nanoseparação de fases.

- Nesta linha, foi testada a aplicação do cristal líquido NPEOXA como aditivo funcional para aumentar a separação dos domínios P e N e também possibilitar a melhora no transporte de cargas e separação do éxciton. Valores de  $\eta$  na ordem de  $1,6 \times 10^{-3} \%$ ,  $0,4 \times 10^{-3} \%$  e  $0,1 \times 10^{-3} \%$  foram obtidas utilizando-se NP de ZnO, PEDOT condutor e PEDOT VpAl como *buffer*, respectivamente.

- Por fim, foi estudada a substituição do eletrodo transparente ITO por PEDOT condutor depositado por *spray* tanto manual como ultrassônico. O método de deposição por *spray* foi estudado buscando-se maximizar a condutividade e transparência do filme de PEDOT obtido. Para melhorar a condutividade do filme de PEDOT foi feito pós-tratamento com etileno glicol (EG), resultando em filmes com 30% maior condutividade. Foram construídas células com camada de PEDOT depositadas por *spray* com e sem tratamento com EG. As células seguiram a seguinte estrutura: PEDOT/ P3HT: PC<sub>70</sub>BM/ Al. As células fotovoltaicas com PEDOT tratado com EG forneceram  $\eta$  de 0,04 % e sem tratamento com EG de 0,02 %. Estes valores são aproximadamente 100x maiores quando comparados com as células fabricadas tendo ITO como anodo.

Apesar dos valores de eficiência de conversão não terem sido tão elevados quanto o esperado, o conjunto de conhecimentos gerados nos processos de confecção e caracterização dos dispositivos bem como os novos materiais empregados será muito valioso em estudos posteriores. Acredita-se que os valores de eficiência de fotoconversão possam ser sensivelmente aumentados através da transferência do processo de deposição do catodo metálico em câmara selada (*glove box*) e da passivação do dispositivo antes da sua caracterização elétrica.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Podem-se ser feitas as seguintes sugestões de trabalhos futuros: evaporação do catodo em *glove-box* e encapsulamento do dispositivo.

- Aperfeiçoamento da linha de produção para fabricação de OPV;
- Estudo aprofundado do material TAPCu-52, considerando-se a: concentração da solução da camada ativa, método de deposição, espessura da camada e morfologia, para aplicação como material do tipo P da camada ativa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (BRASIL), AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. “Atlas de energia elétrica do Brasil.” Brasília: Aneel, 2008. 1-236, ed. 3.
- ALDOUS, S. “Como funcionam as células solares.” *HowStuffWorks*. 03 de 03 de 2010. <http://ambiente.hsw.uol.com.br/celulas-solares.htm> (acesso em 05 de 08 de 2011).
- AMERI, T.; DENNLER, G.; WALDAUF, C.; DENK, P.; FORBERICH, K.; SCHARBER, M. C.; BRABEC, J. e HINGERL, K.. “Realization, characterization, and optical modeling of inverted bulk-heterojunction organic solar cells.” *Journal Applied Physics*, v. 103, 084506, abril 2003.
- AZZOPARDI, B., C. J. M. EMMOTT, A. URBINA, F. C. KREBS, J. MUTALE, e J.. NELSON. “Economic assessment of solar electricity production from organic-based photovoltaic modules in a domestic environment. .” *Energy & Environmental Science* , v. 4, p. 3741-3753, 2011.
- BALLANTYNE, A. M.; Chen, L.; Dane, J.; Hammant, T.; Braun, F. M.; Heeney, M.; Duffy, W.; McCulloch, I.; Bradley, D. D. C.; Nelson, J.. “The effect of Poly(3-hexylthiophene) molecular weight on charge transport and the performance of polymer:fullerene solar cells.” *Advanced Functional Materials*, v. 18, p. 2373-2380, 2008.
- BARTH, S., e H. BASSLER. “Intrinsic photoconduction in PPVtype conjugated polymers.” *Physical Review Letters*, v. 79, p. 4445–4448, 1997.
- BEAK, W-H, H. YANG, T-S. YOON, C. J. KANG, e H. H. and , KIM, Y-S.. LEE. “Effect of P3HT:PCBM concentration in solvent on performances of organic solar cells. .” *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 93, p. 1263-1267, 2009.
- BHOSLE, V., J. T. PRATER, F. YANG, D. BURK, S. R. FORREST, e J.. NARAYAN. “Gallium-doped zinc oxide films as transparent electrodes for organic solar cell applications.” *Journal of Applied Phisics*, v. 102, p. 023501, 2007.
- BRABEC, C. J. “Organic photovoltaics: technology and market.” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 83, p. 273–292, 2004.

BRASIL, ANEEL - ATLAS DE ENERGIA ELÉTRICA DO. “BBC - Banco de Informação de Geração.” [www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.asp](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.asp) (acesso em 02 de setembro de 2012).

CAMPOY-QUILES, M.; FERENCZI, T.; AGOSTINELLI, T.; ETCHEGOIN, P. G.; KIM, Y.; ANTHOPOULOS, T. D.; STAVRINOU, P. N.; BRADLEY, D. D. C.; NELSON, J.. “Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends.” *Nature Materials*, v. 7, p. 158 - 164, 2008.

CHEN, H-Y., Yang, H.; Yang, G.; Sista, S.; Zadoyan, R.; Li, G.; Yang, Y.. “Fast-Grown Interpenetrating Network in Poly(3-hexylthiophene): Methanofullerenes Solar Cells Processed with Additive.” *Journal Physics Chemistry*, v. 113, p. 7946–7953, 2009.

CHEN, L-M., Z. HONG, G. LI, e Y.. YANG. “Recent progress in polymer solar cells: manipulation of polymer:fullerene morphology and the formation of efficient inverted polymer solar cells.” *Advanced Materials*, v. 21, p.1434 - 1449, 2009.

CHIRVASE, D., J. PARISI, J. CHUMMELEN, e V. DYAKONOV. “Influence of nanomorphology on the photovoltaic action of polymer–fullerene composites.” *Nanotechnology*, v. 15, p. 1317–1323, 2004.

CHITTICK, R. C., J. H. ALEXANDER, e H. F.. STERLING. “The Preparation and Properties of Amorphous Silicon.” *J.Electrochemical Soc.*, v. 116, p. 77-81, 1969.

CHO, S-W.; Kim, Y. T.; Shim, W. H.; Park, S-Y.; Kim, K-D.; Seo, H. O.; Dey, N. .; Lim, J-H.; Jeong, Y.; Lee, K. W.; Kim, Y. D.; Lim, D. C.. “Influence of surface roughness of aluminum-doped zinc oxide buffer layers on the performance of inverted organic solar cells.” *Applied Physics Letters*, v. 98, p. 023102, 2011.

CRISTIANO, R., F. ELY, e H. GALLARDO. “Light-emitting bent-shape liquid crystals.” *Liquid Crystals*, v. 32, p. 15-25, 2005.

DANG, M. T.; Dang,M. T.; Wantz, G.; Bejbouji, H.; Urien, M.; Dautel, O. J.; Vignau, L.; Hirsch, L.. “Polymeric solar cells based on P3HT:PCBM: Role of the casting solvent.” *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 95, p. 3408–3418, 2011.

DANTE, M., J. PEET, e T-Q. NGUYEN. "Nanoscale Charge Transport and Internal Structure of Bulk Heterojunction Conjugated Polymer/Fullerene Solar Cells by Scanning Probe Microscopy." *Journal Physics Chemistry*, v. 112, p. 7241-7249, 2008.

DEIBEL, C., e V.. DYAKONOV. "Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells." *Reports on Progress in Physics*, v. 73, p. 39, 2010.

DENNLER, G., M. C. SCHARBER, e C. J. BRABEC. "Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells." *Advanced Materials*, v. 21, p. 1323–1338, 2009.

DEROUICHE, H., e V. DJARA. "Impact of the energy difference in LUMO and HOMO of the bulk heterojunctions components on the efficiency of organic solar cells." *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 91, p. 1163 – 1167, 2007.

EMMOTT, C. J. M., A. URBINA, e J.. NELSON. "Environmental and economic assessment of ITO-free electrodes for organic solar cells." *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 97, p. 14-21, 2012.

GOLDEMBERG, J., e O.. LUCON. "Energia e meio ambiente no Brasil." Estudo avançado - Dossiê de Energia do Instituto de Estudos Avançados da Universidade de São Paulo., São Paulo, 2007.

GROENENDAAL, B., F. JONAS, D. FREITAG, H. PIELARTZIK, e J. R.. REYNOLDS. "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future." *Advanced Materials*, v. 12, p. 481-494, 2000.

HEEGER, ALAN J. "Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials." *Journal of Physical Chemistry*, v. 105, p. 8475-8491, 2001.

HEO, Y. W., et al. "ZnO nanowire growth and devices." *Materials Science and Engineering*, v. 47, p. 1–47, 2004.

HILL, C. M, Y. ZHU, e S. PAN. "Fluorescence and Electroluminescence Quenching Evidence of Interfacial Charge Transfer in Poly (3-hexylthiophene): Graphene Oxide Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices." *ACS NANO*, v. 5, p. 942–951, 2011.

HOLGER, S.E., et al. "Metal ion mediated mesomorphism and thin film behavior of amphitropic tetraazaporphyrin complexes." *J Mater. Chem.*, v. 11, p. 1576-1584, 2001.

---

HOPPE, H., e N. S. SARICIFTCI. "Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells." *Journal of Materials Chemistry*, v. 16, p. 45–61, 2006.

HORCAS, I., R. FERNÁNDEZ, J. M. GÓMEZ-RODRIGUES, J. COLCHERO, J. GÓMEZ-HERRERO, e A. M.. BARO. "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology." *Review Scientific Instrum*, v. 78, p. 013705, 2007.

HOTH, C. N., S. A. CHOULIS, P. SCHILINSKY, e C. J.. BRABEC. "High Photovoltaic Performance of Inkjet Printed Polymer:Fullerene Blends." *Advanced Materials*, v. 19, p. 3973–3978, 2007.

HU, J., Z. WU, H. WEI, T. SONG, e B.. SUN. "Effects of ZnO fabricating process on the performance of inverted Organic Solar Cells." *Organic Electronics*, v. 13, p. 1171-1177, 2012.

HUANG, J., P. F. MILLER, J. C. MELLO, A. J. MELLO, e D. D. C. BRADLEY. "Influence of thermal treatment on the conductivity and morphology of PEDOT/PSS films." *Synthetic Metals*, v. 139, p. 569 – 572, 2003.

HUANG, J., Z. YIN, e Q. ZHENG. "Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells." *Energy & Environmental Science*, v. 4, p. 3861-3877, 2011.

HYUNCHUL, O., J. KRANTZ, I. LITZOV, L. PINNA, e C.J. BRABEC. "Comparison of Various sol-gel derived Metal Oxide Layers for Inverted." *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 95, p. 2194-2199, 2011.

JO, J., et al. "Three-Dimensional Bulk Heterojunction Morphology for Achieving High Internal Quantum Efficiency in Polymer Solar Cells." *Adv. Funct. Mater.*, v. 19, p. 2398–2406, 2009.

KELMAN, J. (Org.). *Atlas de energia elétrica do Brasil*. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL, 2008.

KIETZKE, T. "Recent Advances in Organic solar Cells." *Hindawi Publishing Corporation*, p. 1-15, 2007.

KIM, S-O.; Chung, D. S.; Cha, H.; Jang, J. W.; Kim, Y-H.; Kang, J-W.; Jeong, Y-S.; Park, C. E.; Kwon, S-K.. "Thermally Stable Organic Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells Incorporating an Amorphous Fullerene Derivative as an Electron Acceptor." *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 95, p. 432-439, 2011.

KIM, Y.; Cook, S.; Tuladhar, S. M.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Durrant, J. R.; Bradley, D. D. C.; Giles, M.; McCulloch, I.; Ha, C-S.; Ree, M.. "A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells." *nature materials*, v. 5, p. 197-203, 2006.

LI, C-P.; Lin, F.; Richards, R. M.; Engtrakul, C.; Dillon, A. C.; Tenent, R. C.; Wolden, C. A.. "Ultrasonic Spray Deposition of High Performance WO<sub>3</sub> Films Using Template-Assisted Sol-Gel Chemistry." *Electrochem. Comm.*, v. 25, p. 62-65, 2012.

LI, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y.. "High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends." *Nature Materials*, v. 4, p. 864-868, 2005.

Li, G., Y. Yao, H. Yang, V. Shrotriya, G. Yang, e Y. Yang. "Solvent Annealing" Effect in Polymer Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) and Methanofullerenes." *Advanced Functional Materials*, v. 17, p. 1636–1644, 2007.

LIANG, Y.; Wu, Y.;, Feng, D.; Tsai, S-T.; Son, H-J.; Li, G.; Yu, L.. "Development of New Semiconducting Polymers for High Performance Solar Cells." *J. AM. CHEM. SOC.*, v. 131, p. 56-57, 2009.

LIANG, Z.; Zhang, Q.; Wiranwetchayan, O.; Xi, J.; Yang, Z.; Park, K.; Li, C.; Cao, G.. "Effects of the morphology of a ZnO buffer layer on the photovoltaic performance of inverted polymer solar cell." *Advanced Functional Materials*, v. 22, p. 2194-2201, 2012.

LIU, Z.; Liu, Q.; Huang, Y.; Ma, Y.; Yin, S.; Zhang, X.; Sun, W.; Chen, Y.. "Organic Photovoltaic Devices Based on a Novel Acceptor Material: Graphene." *Advanced Materials*, v. 20, p. 3924–3930, 2008.

---

MA, W., C. YANG, X. GONG, K. LEE, e A. J. HEEGER. "Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology." *Advanced Functional Materials*, v. 15, p. 1617-1622, 2005.

MAKINEN, A.J., R. SASHIDHAR, N. NIKOLOV, e Z.H. KAFABI. "Hole injection barriers at polymer anode/small molecule interfaces." *Applied Physics Letters*, v. 79, p. 557, 2001.

MARSH, R. A., J. M. HODGKISS, S ALBERT-SEIFRIED, e R. H. FRIEND. "Effect of Annealing on P3HT:PCBM Charge Transfer and Nanoscale Morphology Probed by Ultrafast Spectroscopy." *Nano Letters*, v. 10, p. 923–930, 2010.

MATUROVÁ, K., S. S. BEVEL, M.M. WIENK, R. A. JANSSEN, e M.. KEMERINK. "Morphological device model for organic bulk heterojunction solar cells." *Nano Letters*, v. 9, p. 3032, 2009.

McNEILL, C. R., et al. "Efficient Polythiophene/Polyfluorene Copolymer Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices: Device Physics and Annealing Effects." *Advanced Functional Materials*, v. 18, p. 2309-2321, 2008.

MOULE, A. J., e K. MEERHOLZ. "Morphology Control in Solution-Processed Bulk-Heterojunction Solar Cell Mixtures." *Advanced Functional Materials* , v. 19, p. 3028–3036, 2009.

NA, S.-I., S.-S. KIM, J. JO, e D.-Y. KIM. "Efficient and Flexible ITO-Free Organic Solar Cells Using Highly Conductive Polymer Anodes." *Advanced Materials*, v. 20, p. 4061–4067, 2008.

NIKLOU, M., e G. G.. MALLIARAS. "Applications of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(styrene sulfonic acid) transistors in chemical and biological sensors." *The Chemical Record*, v. 8, p. 13-22, 2008.

NISMY, N. A., K. D. G. I. JAYAWARDENA, A. A. D. T. ADIKAARI, e S. R. P. SILVA. "Photoluminescence Quenching in Carbon Nanotube-Polymer/Fullerene Films: Carbon Nanotubes as Exciton Dissociation Centres in Organic Photovoltaics." *Advanced Materials*, v. 23, p. 796–3800, 2011.

OUYANG, J., Q. XU, C-W. CHU, YANG, Y., LI, G., e J. SHINAR. "On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment." *Polymer*, v. 45, p. 8443-8450, 2004.

OWEN, J., M. S. SON, K-H. YOO, B-D. AHN, e S. Y.. LEE. "Organic photovoltaic devices with Ga-doped ZnO electrode." *Applied Physics Letters*, v. 90, p. 033512, 2007.

PADINGER, F., R. S. RITTBERGER, e N. S.. SARICIFTCI. "Effects of postproduction treatment on plastic solar cells." *Advanced Functional Materials* , v. 13, p. 85-88, 2003.

PAGLIARO, M., R. CIRIMINNA, e G.. PALMISANO. "Flexible Solar Cells." *ChemSusChem* , v. 1, p. 880 – 891, 2008.

PARK, S. ; TARK, S. J. ; LEE, J. S. ; LIM, H. ; KIM, D.. "Effects of intrinsic ZnO buffer layer based on PEHT/PCBM organic solar cells with Al-doped ZnO electrode." *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 93, p. 1020-1023, 2009.

PETRITSCH, K.. "Organic Solar Cell Architectures." *Tese doutorado*. Cambridge and Graz, julho de 2000.

PFEIFFER, M.; Leo, K.; Zhou, X.; Huang, J. S.; Hofmann, M.; Werner, A.; Blochwitz-Nimoth, J.. "Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes." *J. Org. Elec.*, v. 4, p. 89-103, 2003.

PUSELJ, M., Z. BAN, e J.. MORVAJ. *Croat. Chem. Acta.*, v. 58, p. 283, 1985.

REYES-REYES, M., K. KIM, e D. CARROLL. "High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C61 blends." *Applied Physics Letters*, v.87, p. 083506, 2005.

RICARDO, B., e M.. CAMPANILI. *Almanaque Brasil Socioambiental*. Almanaque, São Paulo: Instituto Socioambiental, 2008.

SANTOS, E. R., et al. "Reator De Uv-Ozônio Com Lâmpada A Vapor De Mercúrio A Alta Pressão Modificada Para Tratamento Superficial De Óxidos Transparentes Condutivos Utilizados Em Dispositivos Poliméricos Eletroluminescentes." *Química Nova*, v. 33, p. 1779-1783, 2010.

SARICIFTCI, N. S., L. SMILOWITZ, A. J. HEEGER, e F. WUDL. "Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene." *Science*, v. 258, p. 1474-1476, 1992.

SAWADA, H., R. WANG, e A. W.. SLEIGHT. "An electron density residual study of zinc oxide." *Solid State Chemistry*, v. 122, p. 148 - 150, 1996.

SAWIN, J.L. (Org.). "Renewables 2011 Global Status Report." *REN21*. REN21 Secretariat. 2011.

[http://www.ren21.net/Portals/97/documents/GSR/REN21\\_GSR2011.pdf](http://www.ren21.net/Portals/97/documents/GSR/REN21_GSR2011.pdf) (acesso em 05 de 08 de 2011).

SCHILINSKY, P., C. WALDAUF, e C. J.. BRABEC. "Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors." *Applied Physics Letters*, v. 81, p. 3885, 2002.

SCHMIDT-MENDE, L., e J. L. MACMANUS-DRISCOLL. "ZnO – nanostructures, defects, and devices." *Materials Today*, v. 10, p. 40-48, 2007:.

SCHULZ, H., e K. H.. THIEMANN. "Structure parameters and polarity of the wurtzite ." *Solid State Commun*, v. 32, p. 783 - 785, 1979.

SEKINE, N., C-H. CHOU, W. L. KWAN, e Y. YANG. "ZnO nano-ridge structure and its application in inverted polymer solar cell." *Organic Electronics* , v. 10, p. 1473–1477, 2009.

SHARMA, S.S., G.D. SHARMA, e J.A. MIKROYANNIDIS. "Improved power conversion efficiency of bulk heterojunction poly(3-hexylthiophene): PCBM photovoltaic devices using small molecule additive." *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 95, p. 1219-1223, 2011.

STEIRER, K. X., M. O. REESE, B. L. RUPERT, N. KOPIDAKIS, D. C. OLSON, e R. T. e GINLEY, D. S.. COLLINS. "Ultrasonic spray deposition for production of organic solar cells." *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells.*, v.93, p. 447–453, 2009. .

SUN, S-S., e N.S. SARICIFTCI. *Organic photovoltaics: mechanism, materials, and devices*. . Boca raton: CRC Press Taylor & Francis group, 2005.

---

SUSANNA, G., L. SALAMANDRA, T. M. BROWN, A. D. CARLO, F. BRUNETTI, e A.. REALE. "Airbrush spray-coating of polymer bulk-heterojunction solar cells." *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 95, p. 1775–1778, 2011.

SWART, J.W. *Semicondutores: fundamentos, técnicas e aplicações*. Campinas: UNICAMP, 2008.

TANG, C.W. "Two-layer organic photovoltaic cell." *Appl. Phys. Lett.*, v. 48, p. 183-185, 1986.

WEICKERT, J., H. SUN, C. PALUMBINY, H. CHRISTIAN, e L. SCHMIDT-MENDE. "Spray-deposited PEDOT:PSS for inverted organic solar cells." *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 94, p. 2371-2374, 2010.

WEIHAO, G.. "An overview on P3HT:PCBM, the most efficient organic solar." Review, Spring, p. 1-11, 2009.

WITHE, M. S., D. C. OLSON, S. E. SHAHEEN, N. KOPIDAKIS, e D. S. GINLEY. "Inverted bul-heterojunction organic photovoltaic device using a solution-derived ZnO underlayer." *Applied Physics Letters*, v. 89, p. 1-14 , 2006.

YU, G., J. GAO, J. C. WUDI, F. HUMMELEN, e A. J.. HEEGER. "Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions." *Science*, v. 270, p. 1789 - 1791, 1995.

ZHANG, F., M. JOHANSSON, M. R. ANDERSSON, C. HUMMELEN, e O. INGANAS. "Polymer Photovoltaic Cell with Conducting Polymer Anodes." *Advanced Materials*, v. 14, p. 662-665, 2002.

ZHAO, Y., X. GUO, Z. XIE, Y. QU, Y. GENG, e L. WANG. "Solvent Vapor-Induced Self Assembly and its Influence on Optoelectronic Conversion of Poly(3-hexylthiophene): Methanofullerene Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells." *Journal of Applied Polymer Science*, v. 111, p. 1799–1804, 2008.

ZHAO, Z., L. RICE, H. EFSTATHIADIS, e P. HALDAR. "Thickness Dependent Effects of Thermal Annealing and Solvent Vapor Treatment of Poly (3-hexylthiophene) and Fullerene Bulk Heterojunction Photovoltaics." *Materials Research Society*, v. 1123, p. 05-08, 2009.

## APÊNDICE A - SIMULADOR SOLAR

Os sistemas chamados de “Simulador Solar” permitem produzir em laboratório as condições de iluminação da luz solar referente, as quais são intensidade, espectro, uniformidade e estabilidade temporal.

O simulador solar utilizado no trabalho (SS1.0KW - Sciencetech-Inc), apresenta feixe de luz referente a um sol, massa de ar 1.5 (superfície terrestre) e potência de  $1000 \text{ W/m}^2$ , além das seguintes características:

- Simulador solar de classe AAA para: uniformidade espectral; estabilidade temporal e comparação do espectro A.M.;

O Gráfico 1 mostra a comparação espectral A.M. (casamento espectral) do padrão A.M. 1.5 em relação ao espectro originário do simulador solar de classe A. Onde filtros de alta qualidade garantem o espectro.

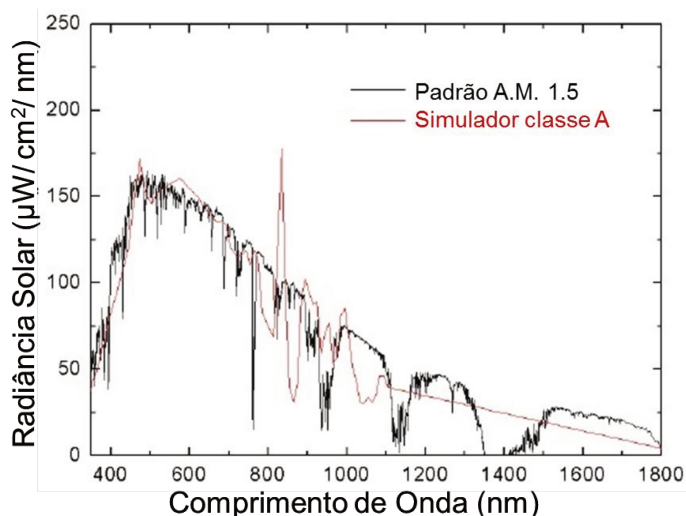


Figura 1: Espectro A.M. 1.5 em preto e espectro gerado pelo simulador solar correspondente a mesma A.M.

- Projeto totalmente reflexivo;
- Sem deformidade cromática;

A reflexão do feixe de luz, da fonte de luz de arco, para o ponto alvo de iluminação utiliza apenas espelhos. Logo produz alta intensidade e iluminação uniforme no plano do alvo. Ilustração Figura 2.

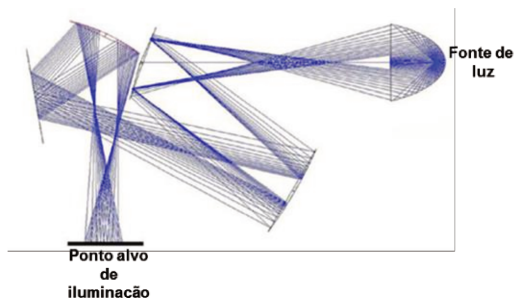
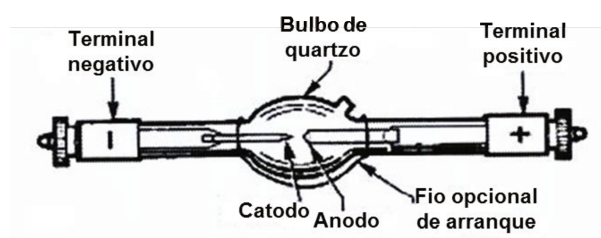


Figura 2: Reflexão do feixe de luz.

- Lâmpada de xenônio em arco livre de ozônio;
- Câmara da lâmpada refrigerada por ventoinha;
- Suporte para ajuste de energia aplicada com display e ignição;

A alta pressão da lâmpada de Xênon em arco é utilizada como fonte de luz no simulador solar. A distribuição espectral desta fonte, combinada com os filtros de massa de ar especialmente calibrados, podem simular verdadeiramente a distribuição espectral do sol em várias condições na Terra e no Espaço (neste trabalho A.M 1.5 – espectro ao nível do mar).

A expressão lâmpada de arco designa de forma genérica um gênero de lâmpadas que geram luz por meio de um arco elétrico. Estas são constituídas por dois eletrodos (catodo e anodo) e separados por um gás, como o Xênon, por exemplo, no interior de um invólucro. A Figura 3 mostra os componentes da lâmpada de Xênon em arco.



**Componentes lâmpada de Xenon**

Figura 3: Lâmpada de Xênon em arco e seus componentes.

• Para que a lâmpada fique suficientemente ionizada para manter o arco é necessário que exista energia elétrica com ignição. O processo é iniciado quando a energia elétrica é ligada, a ignição permite passar uma pequena corrente no balastro (limitador de corrente) criando um campo magnético. Logo a ignição interrompe o fluxo de corrente que vem do balastro, tentando manter o fluxo resultando em uma

tensão elevada através do balastro ao qual a lâmpada está ligada que logo recebe uma descarga de alta tensão que introduz uma carga no arco dentro do invólucro. Esta ação é repetida até a lâmpada estar suficientemente ionizada e mantenha o arco.

- Fixador do filtro com tamanho de 76X76 mm;
- Padrão de operação horizontal, e opcional vertical (quando horizontal as saídas do feixe acontece a partir de um painel lateral iluminando uma área na parede; e para vertical é adicionado um espelho opcional de dobragem que dirige o feixe para a posição desejada). Para as caracterizações feitas neste trabalho o simulador foi operado de maneira vertical, como mostrado na Figura 4.

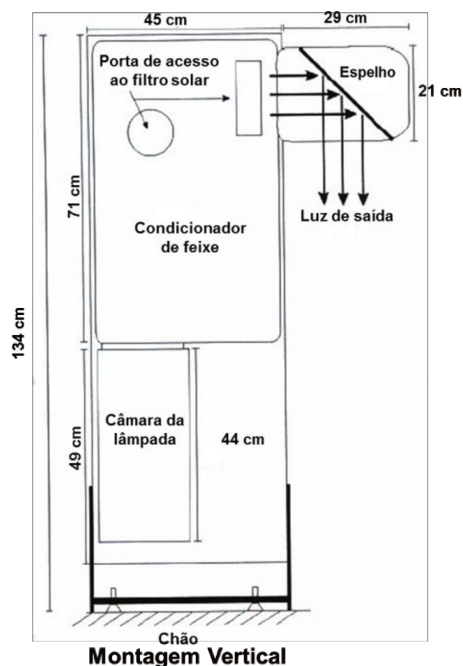


Figura 4: Simulador solar em operação vertical.

A Tabela 1 apresenta as características e classificações existentes para simuladores solares.

Tabela 1: Normas de classificação da ABNT NBR 11879, ASTM e IEC.

Características	Classe A	Classe B	Classe C
Uniformidade espectral	$\leq \pm 2 \%$	$\leq \pm 5 \%$	$\leq \pm 10 \%$
Estabilidade temporal	$\leq \pm 2 \%$	$\leq \pm 5 \%$	$\leq \pm 10 \%$
Comparação espectral AM	$\leq \pm 25 \%$	$\leq \pm 40 \%$	$\leq \pm 100\% e - 60 \%$

### APÊNDICE B - CÁLCULOS RESISTÊNCIAS

O calculo é feito através da curva IV da célula, onde é traçada a melhor reta possível a partir do  $V_{oc}$  e depois é desenhado um triângulo de onde é possível obter os valores de  $i_1-i_2$  e  $v_1-v_2$ , chegando aos valores de  $\Delta i$  e  $\Delta v$  (Figura 5), para  $R_s$  e o mesmo mecanismo, porem na tensão reversa, para  $R_{sh}$ .

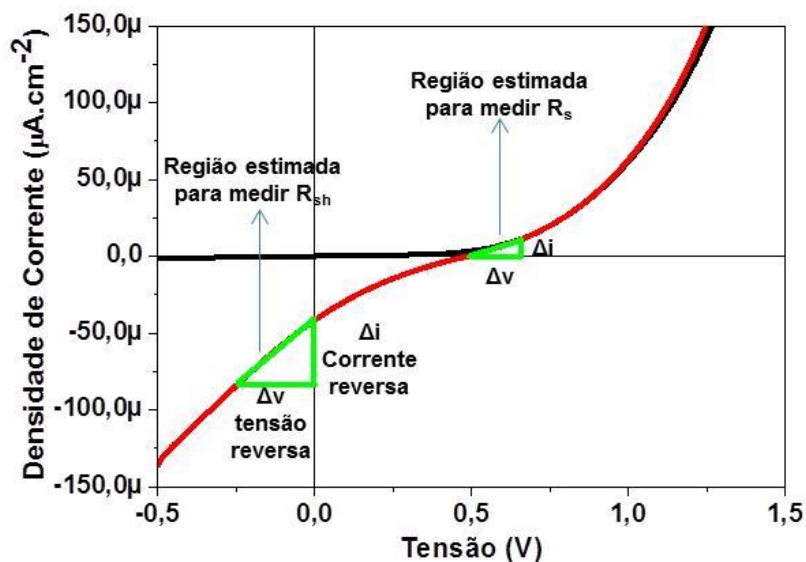


Figura 05: Curva IV de célula fotovoltaica constituída no presente trabalho, com as indicações das regiões estimadas para calcular  $R_s$  e  $R_{sh}$ .

Esses valores foram encontrados através das retas traçadas são aplicados na equação da resistência em série (equação 1) e resistência em paralelo (equação 2).

$$R_s = \frac{\Delta v}{\Delta i} \quad (1)$$

$$R_{sh} \sim \frac{\Delta v_{\text{tensão reversa}}}{\Delta i_{\text{corrente reversa}}} \quad (2)$$

Um exemplo do cálculo da eficiência e das resistências está demonstrado no capítulo 4 “Resultados e Discussões”, apenas para as melhores células construídas neste trabalho. Os demais resultados estão apresentados junto à curva IV da célula representante.

A curva característica de um dispositivo FV consiste na representação matemática do comportamento da corrente elétrica em função da tensão. Para se obter informações do desempenho elétrico dos dispositivos é retirada sua curva IV. Através de simulações da curva IV, feitas pelo programa ISIS Professional – simulador *solar cell*, foi possível observar o comportamento da curva IV quando em diodo ideal (Figura 6) e quando sofre alteração no 1º quadrante devido ao aumento da  $R_s$  (Figura 7) e no 3º quadrante devido a diminuição da  $R_{sh}$  (Figura 8).

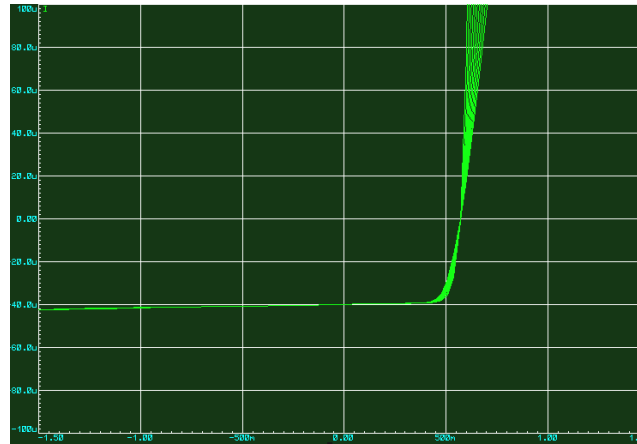


Figura 6: Simulação de uma célula FV com característica de diodo, a simulação foi feita aplicando  $R_s$  de 10-1k.

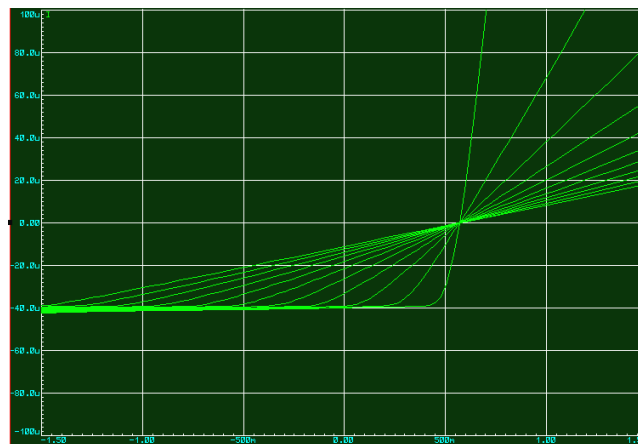


Figura 7: Simulação de uma célula FV onde a  $R_s$  varia de 1 a 50 k, onde é possível observar a mudança da curva no 1º quadrante.

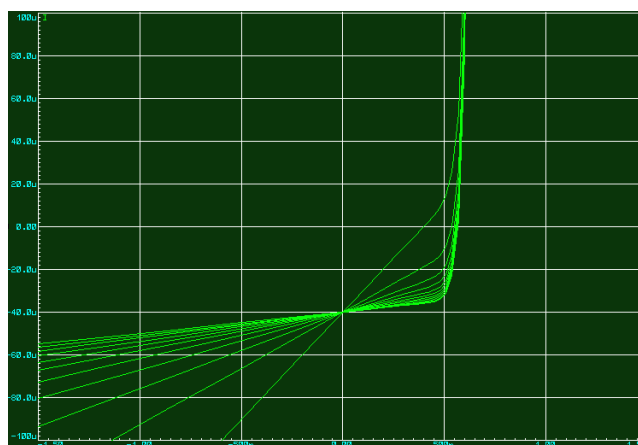


Figura 8: Simulação de uma célula FV onde a  $R_{sh}$  varia de 100k-10k, onde é possível observar a mudança da curva no 3º quadrante.

Exemplo de cálculo de  $R_{sh}$  e  $R_s$  estão nas Figura 9 e 10 respectivamente. Os gráficos das curvas IV (com valores de  $y$  e  $x$ ) foram feitos no programa OriginPro 8.5., com as retas e triângulos utilizados para a obtenção dos dados necessários para a medida das resistências.

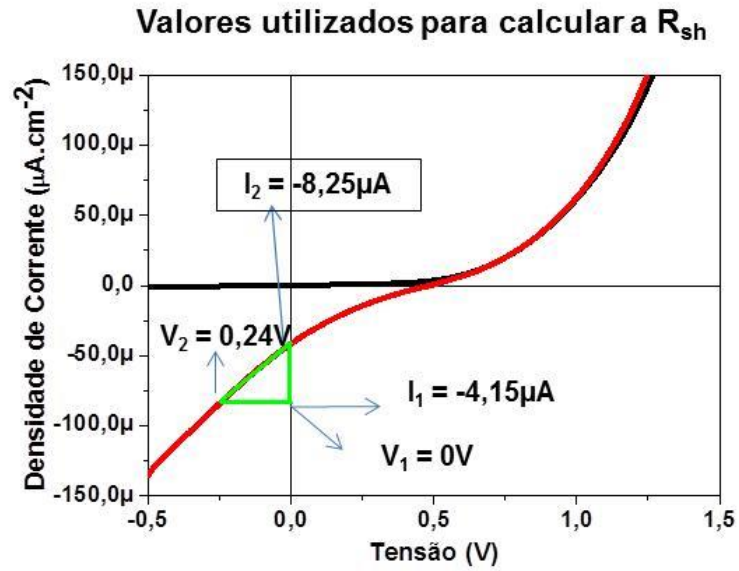


Figura 9: Curva IV de onde foram retirados os dados para calcular a  $R_{sh}$ .

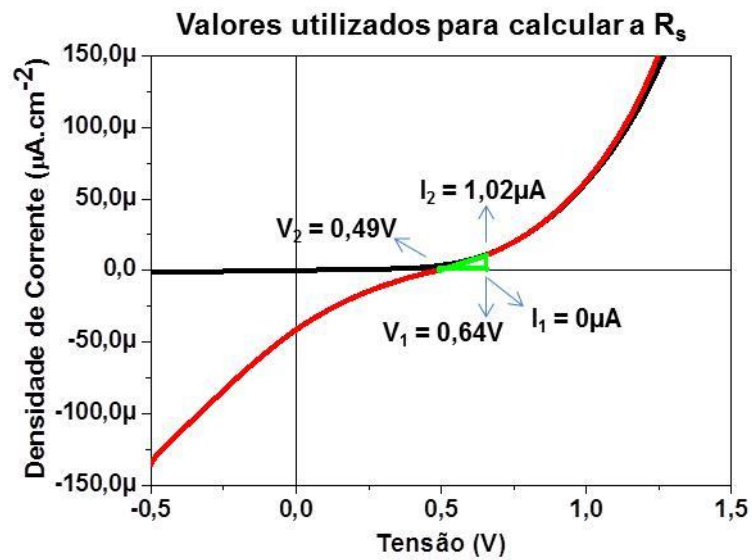


Figura 10: Curva IV de onde foram retirados os dados para calcular a  $R_s$ .

Logo:

**Cálculo  $R_s$** 

$$\begin{aligned}\Delta i &= i_1 - i_2 & \Delta v &= v_1 - v_2 \\ \Delta i &= (0) - (1,02) & \Delta v &= (0,49) - (0,64) \\ \Delta i &= -1,02 \mu\text{A} & \Delta v &= -0,15 \text{ V}\end{aligned}$$

$$R_s = \left( \frac{\Delta v}{\Delta i} \right)$$

$$R_s = \frac{0,15 \text{ V}}{1,02 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}}$$

$$R_s = 1,47 \times 10^5 \Omega.\text{cm}^2$$

$$R_s = \frac{1,47 \times 10^5 \Omega.\text{cm}^2}{0,09 \text{ cm}^2 \text{ (área do dispositivo)}}$$

$$R_s = 1,6 \times 10^6 \Omega$$

**Cálculo  $R_{sh}$** 

$$\begin{aligned}\Delta i &= i_1 - i_2 & \Delta v &= v_1 - v_2 \\ \Delta i &= (-8,25) - (-4,15) & \Delta v &= (0) - (0,24) \\ \Delta i &= -4,1 \mu\text{A} & \Delta v &= -0,24 \text{ V}\end{aligned}$$

$$R_{sh} = \left( \frac{\Delta v}{\Delta i} \right)$$

$$R_{sh} = \frac{0,24 \text{ V}}{4,1 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}}$$

$$R_{sh} = 5,8 \times 10^4 \Omega.\text{cm}^2$$

$$R_{sh} = \frac{5,8 \times 10^4 \Omega.\text{cm}^2}{0,09 \text{ cm}^2 \text{ (área do dispositivo)}}$$

$$R_{sh} = 6,4 \times 10^5 \Omega$$

**APÊNDICE C - PUBLICAÇÕES QUE ENGLOBAM O TEMA DA DISSERTAÇÃO**

- Mammana V. P.; ELY, F.; MATSUMOTO, A.; Almeida P.; Paredes P.; Santos T. E. A.; Nogueira V. C.; Rossi L. M.; Santos O. H. C. F.. Compósitos de Quantum Dots de CdSe e Poli [3-(2-metoxietoxi)-etoximetiltiofeno-2,5-diil] para Células Solares Híbridas Orgânica-Inorgânica. II Congresso Brasileiro de Energia Solar- III Conferência Latino-America da ISES, Florianópolis. II CBENS, 2008.
- ELY, F.; MATSUMOTO, A.; Pattaro A. F.; Almeida P.; Santos T. E. A.; Mammana S. S.; Mammana V. P.. Spray-Deposited Conjugated Polymers and Carbon Nanotubes for Organic Solar Cells. LatinDisplay, Campinas - SP, 2008.
- ELY, F.; MATSUMOTO, A.. Processing Parameters of Handheld and Automated Ultrasonic Spray Deposition of Highly Conductive PEDOT: PSS Films. Materials Research Society (MRS), Boston - MA, 2011.
- Matsumoto, A.; F. Ely; Maciel Filho, R.. Liquid Crystal Additive for Organic Photovoltaics. SBPMat, Florianópolis – SC, 2012.

- 
- Ely, F.; Matsumoto, A.; Zoetebier, B.; Sousa, D. A.; Peressinotto, V. S.; Santos, T. E. A.; Maciel, R.. Handheld and Automated Ultrasonic Spray Deposition of conductive PEDOT: PSS Films and Their Application in AC EL Devices. Submetido em dezembro 2012.