

**CÉLULA FOTOVOLTAICA ORGÂNICA DE HETEROJUNÇÃO DE
POLI(3-HEXILTIOFENO) (P3HT) E P(NDI20D-T2) (N2200):
PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO**

PATRICK PASCOAL DE BRITO SILVA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA DE SISTEMAS
ELETRÔNICOS E AUTOMAÇÃO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA**

**CÉLULA FOTOVOLTAICA ORGÂNICA DE
HETEROJUNÇÃO DE POLI (3-HEXILTIOFENO) (P3HT) E
P(NDI20D-T2) (N2200): PREPARAÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO**

PATRICK PASCOAL DE BRITO SILVA

ORIENTADORA: ARTEMIS MARTI CESCHIN

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA DE SISTEMAS
ELETRÔNICOS E AUTOMAÇÃO**

PUBLICAÇÃO: DMPGEA-616/2016

BRASÍLIA/DF: 15 DE FEVEREIRO – 2016

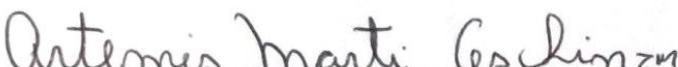
**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA**

**CÉLULA FOTOVOLTAICA ORGÂNICA DE
HETEROJUNÇÃO DE POLI (3-HEXILTIOFENO) (P3HT) E
P(NDI20D-T2) (N2200): PREPARAÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO**

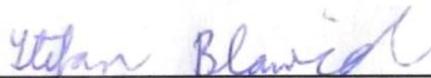
PATRICK PASCOAL DE BRITO SILVA

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA ELÉTRICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.**

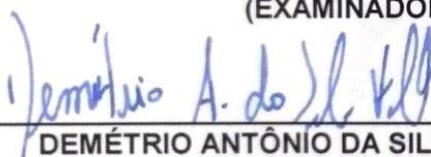
APROVADA POR:



**ARTEMIS MARTI CESCHIN, Dr., ENE/UNB
(ORIENTADORA)**



**STEFAN MICHAEL BLAWID, Dr., ENE/UNB
(EXAMINADOR INTERNO)**



**DEMÉTRIO ANTÔNIO DA SILVA FILHO, Dr., FÍSICA/UNB
(EXAMINADOR EXTERNO)**

BRASÍLIA/DF, 15 DE FEVEREIRO – 2016

FICHA CATALOGRÁFICA

SILVA, PATRICK PASCOAL DE BRITO

Célula Fotovoltaica Orgânica de Heterojunção de Poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) e P(NDI20D-T2) (N2200): Preparação e Caracterização. [Distrito Federal] 2016.

xvii, 86p, 210 x 297 mm. ENE/FT/UnB, Mestre, Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Elétrica

1.Célula Solar Orgânica

2.Dispositivos Fotovoltaicos

3.Polímeros Condutores

4.Eletrônica Orgânica

I. ENE/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

SILVA, P. P. B. (2016). Célula Fotovoltaica Orgânica de Heterojunção de Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e P(NDI20D-T2) (N2200): Preparação e Caracterização. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Sistemas Eletrônicos e Automação, Publicação DMPGEA-616/2016, Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 86p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Patrick Pascoal de Brito Silva.

TÍTULO: Célula Fotovoltaica Orgânica de Heterojunção de Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e P(NDI20D-T2) (N2200): Preparação e Caracterização.

GRAU: Mestre

ANO: 2016

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Patrick Pascoal de Brito Silva
Rua São Luiz, N° 414 A, Bairro Santo Antônio.
39.402-261 Montes Claros – MG – Brasil

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois sem ele não haveria coragem para eu enfrentar esse grande desafio.

À minha mãe Gorett e ao meu pai Ernesto por terem acreditado e confiado em mim durante esses dois anos. Sem eles não seria possível!

Aos meus irmãos, Tales e Thaís, à minha família e aos meus amigos por me apoiarem e me incentivarem a sempre concluir meus objetivos.

À minha orientadora, professora Artemis, pela dedicação, paciência, disponibilidade e também por confiar em meu trabalho.

À professora Lucimara e aos pesquisadores do Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DINE) do Instituto de Física da Universidade Federal do Paraná, pela oportunidade de desenvolvimento de parte do meu trabalho e pelos conhecimentos compartilhados.

À professora Nizamara pelas valiosíssimas dicas de como ser um pós-graduando, pelas contribuições ao meu trabalho e pelo conhecimento que me passou durante o meu mestrado.

Aos meus colegas de laboratório, Vilany e Rafael, pela amizade, conhecimentos trocados, pelo apoio psicológico e pelas horas de descontração.

Ao pessoal da secretaria do PGEA, em especial Adriana pela presteza nas minhas solicitações.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro durante o curso.

Obrigado!

Dedico este trabalho às minhas professoras: minha mãe Gorett e minha avó Das Dôres.

“Otimismo e entusiasmo são armas que usamos para alcançar nossos objetivos!”

RESUMO

CÉLULA FOTOVOLTAICA ORGÂNICA DE HETEROJUNÇÃO DE POLI (3-HEXILTIOFENO) (P3HT) E P(NDI20D-T2) (N2200): PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Autor: Patrick Pascoal de Brito Silva

Orientadora: Artemis Marti Ceschin

Programa de Pós-graduação em Engenharia de Sistemas Eletrônicos e Automação.
Brasília, Fevereiro de 2016.

Neste trabalho são apresentados os passos para desenvolvimento de uma célula solar orgânica de heterojunção dos polímeros semicondutores P3HT e N2200. O dispositivo foi desenvolvido em forma de filmes de materiais poliméricos sobrepostos sobre um substrato de vidro (FTO). Foram testadas algumas misturas com proporções em peso de P3HT:N2200 como filme fino da camada ativa. Os métodos de deposição dos filmes foram o de *spin coater* (com as soluções preparadas usando o clorofórmio) e evaporação térmica em câmara de alto vácuo. O PEDOT:PSS foi usado como camada transportadora de buracos e o C60 como camada transportadora de elétrons. O alumínio foi usado como eletrodo de topo. O trabalho experimental foi dividido em duas partes. Na primeira, foi realizada a caracterização óptica e morfológica dos filmes resultantes da deposição pelo método de *spin coating*. O espectro de absorção do filme de P3HT apresentou uma banda entre 350 e 670nm. O espectro de absorção do filme de N2200 apresentou duas bandas: a primeira entre 350 e 465nm e a segunda entre 477 e 850nm. Os espectros de todos os filmes das misturas apresentaram uma grande banda de absorção, variando de 350nm a 850nm. A caracterização morfológica dos filmes da mistura dos dois polímeros permitiu observar a presença de furos nos filmes. Na segunda parte, foi feita a caracterização óptica e morfológica em novos filmes para efeitos de comparação. Os espectros de absorção dos filmes se comportaram de maneira semelhante aos obtidos na primeira parte. Houve uma pequena variação na intensidade de absorção ocasionada pela mudança da concentração das soluções usadas para deposição. O estudo de fotoluminescência dos filmes permitiram observar a emissão do P3HT entre 600 e 800nm e uma faixa de emissão do N2200 entre 760 e 850nm. As morfologias dos filmes feitos na segunda parte não apresentaram furos, mas sim alguns glóbulos por toda a área analisada. A caracterização elétrica foi realizada somente na segunda parte do trabalho e foi feita em dispositivos montados com a seguinte estrutura: FTO/PEDOT:PSS/P3HT:N2200/C60/Alumínio. Além das diferentes proporções do filme da camada ativa, foram feitos dois tipos de dispositivos com filmes de C60: o primeiro com espessura de 10nm e o segundo com 30nm. Os dispositivos com a camada de 30nm de C60 apresentaram melhores valores de eficiência de conversão de potência (η) quando comparados aos dispositivos com 10nm. O dispositivo com melhor eficiência ($\eta = 0,22\%$) foi o de proporção 1:1 de P3HT:N2200 e filme de C60 com 30nm. Nas análises de eficiência quântica externa (IPCE) foi observada uma maior contribuição da absorção do C60 para a fotocorrente. A contribuição da absorção do P3HT e do N2200 (bem pequena) só pôde ser vista nos dispositivos com 30nm de C60.

ABSTRACT

HETEROJUNCTION ORGANIC PHOTOVOLTAIC CELL OF POLY (3-HEXYLTHIOPHENE) (P3HT) AND P(NDI2OD-T2) (N2200): PREPARATION AND CHARACTERIZATION

Author: Patrick Pascoal de Brito Silva

Supervisor: Artemis Marti Ceschin

**Programa de Pós-graduação em Engenharia de Sistemas Eletrônicos e automação.
Brasília, February of 2016.**

This work shows the steps for development of an organic solar cell semiconductor heterojunction polymer P3HT and N2200. The device is designed in the form of polymeric material films superimposed on a glass substrate (FTO). They were tested some blends with ratio by weight of P3HT: N2200 as thin film of the active layer. The methods of film deposition were spin coater (with solutions prepared using the chloroform) and thermal evaporation in a high vacuum chamber. The PEDOT: PSS was used as a hole transporting layer and the C60 as electron transport layer. Aluminum was used as the top electrode. The experimental work was divided in two parts. At first, the optical and morphological characterization of the films resultant from deposition by spin coating method was performed. The P3HT film absorption spectrum showed a band between 350 and 670nm. Already, N2200 film absorption spectrum showed two bands: the first between 350 and 465nm, and the second between 477 and 850nm. The spectra of all blends films showed a large absorption band ranging from 350nm to 850nm. The morphological characterization of films of the two polymers of the blend allowed to observe the presence of holes in the film. The second part was made optical and morphological characterization in new films for comparison. Films absorption spectra whether behaved in a manner similar to those obtained in the first part. There was a small variation in the absorption intensity caused by the change of the concentration of the solutions used for deposition. The photoluminescence study of the films allowed to observe the emission of P3HT between 600 and 800nm and an emission range of between 760 and 850nm N2200. The morphology of the films made in the second part showed no holes, but some globules throughout the analyzed area. The electrical characterization was performed only in second part and was made into assembled with the following structure: FTO/PEDOT: PSS/P3HT:N2200/C60/Aluminium. Besides, the different ratios of the active layer film, there have been two types of devices with C60 films: the first with a thickness of 10nm and seconds with 30nm. The devices with the layer of 30nm C60 showed better power conversion efficiency (η) values compared to devices with 10nm. The device with better efficiency ($\eta = 0.22\%$) was the 1: 1 ratio of P3HT: C60 N2200 and film with 30nm. The external quantum efficiency (IPCE) analysis was observed a greater contribution of C60 absorption to the photocurrent. The contribution of absorption of P3HT and N2200 (very small) could only be seen on devices with 30nm C60.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	2
1.1 – OBJETIVO PRINCIPAL.....	3
1.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
1.3 – ESTRUTURA DO TRABALHO	4
2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	6
2.1 – BREVE INTRODUÇÃO AOS POLÍMEROS	6
2.2 – POLÍMEROS CONDUTORES	7
2.3 – PRINCIPAIS POLÍMEROS UTILIZADOS	9
2.3.1 – Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT).....	9
2.3.2 – Poli{[N,N0-bis(2-octildodecilo)-naftaleno-1,4,5,8-bis(dicarboximida)-2,6- diil]-alt-5,50-(2,20- bitiofeno)} ou P (NDI2OD-T2) Polyera ActivInk™ (N2200)	10
2.3.3 – Poli (3,4-etileno dioxitiofeno) poli(4-estireno sulfonato) (PEDOT:PSS).....	11
3 – DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS	13
3.1 – FENÔMENOS FÍSICOS EM CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS.....	13
3.2 – CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES	16
3.2.1 – Tensão de circuito aberto (V_{OC}) e corrente de curto circuito (I_{SC}).....	16
3.2.2 – Fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de potência (η)	17
3.2.3 – Curva característica I_xV	18
3.2.4 – Eficiência quântica externa (IPCE)	18
3.3 – ESTRUTURA DE UMA CÉLULA SOLAR ORGÂNICA	19
4 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	24
4.1 – MATERIAIS	24
4.2 – EQUIPAMENTOS	24
4.3 – PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES	29
4.3.1 – Primeira parte	29
4.3.2 – Segunda parte	29
4.4 – DEPOSIÇÃO DOS FILMES COM <i>SPIN COATER</i>	30
4.5 – PREPARAÇÃO DOS DISPOSITIVOS	31

4.5.1 – Primeira parte	32
4.5.2 – Segunda parte	33
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 – MEDIDAS DE ESPESSURA.....	40
5.2 – MEDIDAS DE ABSORÇÃO	40
5.2.1 – Primeira parte	40
5.2.2 – Segunda parte	45
5.3 – MEDIDAS DE FOTOLUMINESCÊNCIA.....	48
5.4 – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	51
5.4.1 – Primeira parte	51
5.4.2 – Segunda parte	54
5.3 – CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	56
5.3.1 – Primeira parte	56
5.3.2 – Segunda parte	56
5.3.2.1 – Curvas JxV em condições de iluminação.....	57
5.3.2.2 – Curvas JxV sem iluminação.....	60
5.3.2.2 – Medidas de Eficiência Quântica (IPCE)	60
6 – CONCLUSÃO.....	63
6.1 – RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
APÊNDICES	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Alguns polímeros conjugados: (a) Poliacetileno, (b) Politiofeno e (c) Poli(p-fenileno vinileno). “S” simboliza átomos de enxofre [14].	8
Figura 2.2 – Diagrama de energia para a molécula de Benzeno [14, 15].	9
Figura 2.3 – Estrutura química do Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT).	10
Figura 2.4 – Estrutura química do Poli{[N,N0 - bis(2-octildodecilo)-naftaleno-1, 4, 5, 8-bis (dicarboximida) - 2,6-diil]-alt-5,50-(2,20- bitiofeno)} ou também chamado de P (NDI2OD-T2) (N2200).	100
Figura 2.5 – Estrutura química do Poli(3,4-etileno dioxitiofeno) poli(4-estireno sulfonato (PEDOT:PSS)).	11
Figura 3.1 – Processo de geração de um par elétron-buraco através da absorção óptica. ...	13
Figura 3.2 – Representação esquemática da seção transversal de uma célula solar fabricada com a estrutura simples de apenas com uma camada de polímero entre dois eletrodos.	14
Figura 3.3 – a) Fenômenos físicos envolvidos na geração da fotocorrente em células solares orgânicas [23] e b) diagrama de bandas dos materiais usados no trabalho.	15
Figura 3.4 – Esquema da interface doador/aceitador. (a) Absorção de luz com a formação de um éxciton e difusão para a interface; (b) transferência de elétrons para o material aceitador; (c) dissociação do par elétron-buraco e (d) transporte para os eletrodos [23]. ...	15
Figura 3.5 – Diagrama esquemático de um dispositivo fotovoltaico Φ_2 /polímero/ Φ_1 no escuro mostrando o alinhamento dos níveis de Fermi (a) e sob iluminação (b) no qual a tensão de circuito aberto é aproximadamente o valor do potencial intrínseco em temperatura ambiente [14].	16
Figura 3.6 – Delimitação da área ativa em uma célula solar orgânica.	17
Figura 3.7 – Curvas características IxV para um dispositivo fotovoltaico ideal com e sem iluminação. Também estão indicados os pontos de tensão de circuito aberto (V_{OC}), corrente de curto circuito (I_{SC}) e fator de preenchimento (FF) [24].	18
Figura 3.8 – Diferentes arquiteturas de células solares de bulk-heterojunção. (a) Dispositivo mais comum com o cátodo no topo e (b) dispositivo com fabricação invertida com o ânodo como eletrodo de topo [3].	20
Figura 3.9 – Seção transversal esquemática das morfologias das células solares BHJ. (a) Mistura fina do doador e aceitador. (b) Regime de bicamada. (c) Morfologia ideal de um células solares. (d) Morfologia típica de um dispositivo em solução processada [3].	21

Figura 4.1 – <i>Spin Coater</i> disponível no LDCI.	25
Figura 4.2 – Estação do microscópio de força atômica (AFM) do LDCI.	25
Figura 4.3 – Fonte de medição KEYSIGHT B2901A do LDCI.	26
Figura 4.4 – Simulador solar Sol1A Class ABB 94041A Oriel do LDCI.....	26
Figura 4.5 – <i>Spin coater</i> Brewer Science Cee (modelo 200) do DINE.....	27
Figura 4.6 – Evaporadora de metais Edwards AUTO 306 do DINE.	27
Figura 4.7 – Sala de caracterização de células solares do DINE.....	28
Figura 4.8 – Filmes depositados por <i>spin coater</i> do LDCI: da esquerda para a direita, FS1/1, FS2/1, FS3/1, FS4/1, FS5/1, FSP/1 e FSN/1.	31
Figura 4.9 – Filmes depositados por <i>spin coater</i> do DINE: da esquerda para a direita, FSN/2, FSP/2, FS1/2, FS3/2 e FS5/2.	31
Figura 4.10 – Dispositivos feitos no LDCI: da esquerda para a direita, DS1/1, DS2/1, DS3/1, DS4/1 e DS5/1.....	32
Figura 4.11 – Esquema da máscara usada para delimitar a área de um dos eletrodos dos dispositivos feitos no LDCI.....	33
Figura 4.12 – Substrato usado para fabricação dos dispositivos no DINE..	34
Figura 4.13 – Esquema de como delimitar a área do filme de PEDOT:PSS nos dispositivos	34
Figura 4.14 – Esquema de como delimitar a área do filme da camada ativa nos dispositivos	35
Figura 4.15 – Esquema de como cobrir o eletrodo de FTO e delimitar uma das arestas do dispositivo com a máscara de fita veda rosca. As chaves na figura indicam a dimensão de uma das arestas do dispositivo.....	35
Figura 4.16 – Esquema de como delimitar a dimensão das outras arestas do dispositivo com a máscara específica. As chaves em cor branca na figura indicam a dimensão dessas segundas arestas do dispositivo.	36
Figura 4.17 – Máscara usada na evaporadora do laboratório do DINE que deixa exposta apenas algumas áreas do dispositivo.	36

Figura 4.18 – Perspectiva 3D de um dispositivo no substrato indicando área ativa.	37
Figura 4.19 – Dispositivos feitos no DINE com 10nm de C60.....	37
Figura 4.20 – Dispositivos feitos no DINE com 30nm de C60.....	38
Figura 5.1 – Espectro de absorção da solução de (a) SP/1 e (b) SN/1 preparadas no LDCI.	41
Figura 5.2 – Espectro de absorção dos filmes (a) FSP/1 (P3HT) e (b) FN/1 (N2200) feitos no LDCI.....	41
Figura 5.3 – Comparação dos espectros de absorção do (a) filme FSP/1 e solução SP/1 (P3HT) e do (b) filme FSN/1 e solução SN/1 (N2200).....	42
Figura 5.4 – Espectro de absorção dos filmes de P3HT e N2200 juntos.	42
Figura 5.5 – Coloração das soluções P3HT:N2200 preparadas no LDCI vistas nas cubetas usadas para realizar as medidas de absorção	43
Figura 5.6 – Espectro de absorção das soluções P3HT:N2200 preparadas no LDCI (S1/1, S2/1, S3/1, S4/1 e S5/1).....	43
Figura 5.7 – Espectro de absorção das soluções do P3HT (SP/1), N2200 (SN/1) e solução S3/1 (1:1) preparadas no LDCI.	44
Figura 5.8 – Espectro de absorção dos filmes depositados usando as soluções P3HT:N2200 preparadas no LDCI (FS1/1, FS2/1, FS3/1, FS4/1 e FS5/1).	45
Figura 5.9 – Comparação do espectro de absorção da solução S3/1 com o espectro do filme FS3/1 (1:1).....	45
Figura 5.10 – Comparação dos espectros de absorção entre os filmes de P3HT e N2200 feitos no LDCI com os que foram feitos no DINE. (a) Comparação entre os filmes FSP/1 com FSP/2; (b) Comparação entre os filmes FSN/1 com FSN/2.	46
Figura 5.11 – Comparação do espectro de absorção dos filmes FS1/1 e FS1/2 (4:1).	46
Figura 5.12 – Comparação do espectro de absorção dos filmes FS3/1 e FS3/2 (1:1).....	47
Figura 5.13 – Comparação do espectro de absorção dos filmes FS5/1 e FS5/2 (1:4).....	47
Figura 5.14 – Espectros de absorção e emissão do filme de P3HT.....	48
Figura 5.15 – Espectros de absorção e emissão do filme de N2200.	49

Figura 5.16 – Espectros de absorção e emissão do filme de P3HT:N2200 com proporção de 4:1 (FS1/2).....	49
Figura 5.17 – Espectros de absorção e emissão do filme de P3HT:N2200 com proporção de 1:1 (FS3/2).....	50
Figura 5.18 – Espectros de absorção e emissão do filme de P3HT:N2200 com proporção de 1:4 (FS5/2).....	50
Figura 5.19 – Imagens de AFM em modo contato da superfície do (a) substrato de vidro puro, (b) filme FSP/1 (P3HT), (c) filme FSN/1 (N2200) feitos no LDCL.....	52
Figura 5.20 – Imagens de AFM em modo contato da superfície do (a) filme FS1/1 (4:1), (b) filme FS2/1 (3:2), (c) filme FS3/1 (1:1), (d) filme FS4/1 (2:3) e (e) filme FS5/1 (1:4) feitos no LDCL.....	53
Figura 5.21 – Imagens de AFM em modo <i>tapping</i> da superfície do (a) substrato de vidro puro, (b) filme FSP/2 (P3HT), (c) filme FSN/2 (N2200) feitos no DINE.	54
Figura 5.22 – Imagens de AFM em modo <i>tapping</i> da superfície do (a) filme FS1/2 (4:1), (b) filme FS3/2 (1:1), (c) filme FS5/2 (1:4) feitos no DINE.	55
Figura 5.23 – Curvas características IxV dos dispositivos DS1/1, DS2/1, DS3/1 e DS4/1 sob condições de iluminação AM 1.5.....	56
Figura 5.24 – Curvas características JxV dos dispositivos com 10nm de C60 testados sob condições de iluminação AM 1.5.	57
Figura 5.25 – Curvas características JxV dos dispositivos com 30nm de C60 testados sob condições de iluminação AM 1.5.	58
Figura 5.26 – Curvas características JxV dos dispositivos (a) com 10nm de C60 e (b) com 30nm de C60 testados sem iluminação.....	60
Figura 5.27 – Medidas de IPCE dos dispositivos com 10nm de C60 testados sob condições de iluminação AM 1.5.	61
Figura 5.28 – Medidas de IPCE dos dispositivos com 30nm de C60 testados sob condições de iluminação AM 1.5.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Características das soluções feitas no LDCI.	29
Tabela 4.2 - Características das soluções feitas no DINE.	30
Tabela 5.1 – Espessura dos filmes depositados sobre substrato de vidro.....	40
Tabela 5.2 – Valores de R_a e R_{ms} para superfícies dos filmes feitos no LDCI.....	54
Tabela 5.3 – Valores de R_a e R_{ms} para superfícies dos filmes feitos no DINE.	56
Tabela 5.4 – Características dos dispositivos com 10nm de C60 testados sob condições de iluminação AM 1.5.	57
Tabela 5.5 – Características dos dispositivos com 30nm de C60 testados sob condições de iluminação AM 1.5.	58
Tabela 5.6 – Comparação das características dos dispositivos feitos com 10nm e 30nm de C60.	59

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIACÕES

AFM – Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Miscroscopy*)

AM – Massa de ar (*Air Mass*)

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

c – Velocidade da luz

CHCl₃ – Clorofórmio

C₇H₈ – Tolueno

E_C – Energia da banda de condução

E_G – Energia de banda proibida (*Energy bangap*)

E_V – Energia da banda de valência

ETL – Camada transportadora de elétrons (*Electron Transport Layer*)

FTO – Óxido de estanho dopado com flúor (*Tin Oxide doped with Fluorine*)

FF – Fator de Preenchimento (*Fill Factor*)

h – Constante de Planck

HTL – Camada transportadora de buracos (*Hole Transport Layer*)

HOMO – Orbital molecular mais alto ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

IPCE – Eficiência quântica externa (*Incident Photon Converted to Electron*)

I_0 – Intensidade de luz incidente

I_{SC} – Corrente de curto circuito (*Current Short Circuit*)

I-V – Corrente versus tensão

J_{SC} – Densidade de corrente (*Current Density Short Circuit*)

LUMO – Orbital molecular mais baixo desocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

N2200 – Poli{[N,N0-bis(2-octildodecilo)-naftaleno-1,4,5,8-bis(dicarboximida)-2,6-diil]-alt-5,50-(2,20- bitiofeno)}

P – Potência

PCBM – [6,6]-fenil-C61-ácido butírico-metil éster

PET – Poli(Tereftalato de Etila)

PEDOT – Poli(3,4 etileno dioxitiofeno)

P(NDI2OD-T2) – Poli{[N,N0-bis(2-octildodecilo)-naftaleno-1,4,5,8-bis(dicarboximida)-2,6-diil]-alt-5,50-(2,20- bitiofeno)}

PSS – Poli(estireno sulfonato)

P3HT – Poli(3-hexiltiofeno)

R_a – Rugosidade média

R_{ms} – Desvio da rugosidade média

RPM – Rotação por minuto

UV – Ultravioleta

Vis – Visível

V_{OC} – Tensão de circuito aberto (*Open Circuit Voltage*)

V_{bi} – Potencial de *built in*

η – Eficiência de conversão de potência

λ – Comprimento de onda

π – Orbital ligante

π^* – Orbital antiligante

Φ – Função trabalho do material

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1 – INTRODUÇÃO

Atualmente a comunidade mundial enfrenta um desafio gigantesco: controlar a emissão de gases que provocam o efeito estufa. As conferências do clima realizadas periodicamente são fundamentais para discutir o problema, estabelecer limites e encontrar alternativas para amenizar os efeitos do aquecimento global. Os combustíveis fósseis têm grande influência nesse cenário e a pesquisa de novas tecnologias oriundas de fontes de energia renováveis tem ganhado mais atenção.

A produção de energia elétrica tem crescido significativamente a fim de suprir a necessidade de toda a população. Hoje é impossível imaginar a vida sem energia elétrica, já que a mesma é sinônima de conforto, higiene, saúde entre muitos outros benefícios. No entanto, essa produção também tem um impacto no meio ambiente. No Brasil, por exemplo, a maioria da energia produzida é originada das usinas hidrelétricas. Os impactos gerados com a instalação de uma hidrelétrica leva a um dano ambiental com graves mudanças no ecossistema onde ela é instalada, refletindo também em outros locais.

No cenário atual, a preocupação com a pesquisa e desenvolvimento de tecnologias para energias renováveis têm crescido substancialmente. Dentre as principais fontes desse tipo de energia, destaca-se a energia solar. A densidade de potência liberada pelo Sol que chega a Terra é de $1.353\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ (este valor é chamado de Constante Solar ou AM0) [1]. Na sua trajetória até a superfície, a atmosfera diminui essa intensidade devido a alguns vários fatores. Ainda assim, a densidade de potência chega a valores de $1000\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ (AM1.5) [1].

Diante da grande disponibilidade da energia solar, surgem as células fotovoltaicas (ou simplesmente células solares) que convertem energia luminosa em energia elétrica [1]. Apesar de aparentar ser a solução ideal para implantação e diminuição do impacto ambiental gerado pelas outras fontes de energia elétrica, a implantação de painéis com células solares não possuem um bom custo benefício. Devido a esse problema, o uso dessa tecnologia não se popularizou.

As células solares funcionam basicamente devido ao efeito fotovoltaico, que consiste no aparecimento de uma diferença de potencial devido à absorção da luz em um material semicondutor [1]. Atualmente, a maior parte das células solares comerciais são fabricadas com silício semicondutor. Entretanto, o processo de fabricação de dispositivos com esse material é muito caro e exige condições ambientes altamente controladas, resultando em um alto custo de produção. Além disso, a energia gasta para produzir uma

célula de silício não é recompensada em um curto prazo.

A pesquisa com células fotovoltaicas orgânicas cresceu substancialmente desde que o primeiro estudo foi publicado relatando a conversão de energia luminosa em energia elétrica usando materiais alternativos ao silício [2]. Hoje em dia já existem valores de eficiência de conversão potência (η ou PCE) nesses tipos de células que ultrapassam os 5% (células poliméricas de P3HT e PCBM) para dispositivos fabricados por grupos em universidades e é possível encontrar valores superiores a 10% em dispositivos comerciais [3, 4]. Essa nova era da pesquisa em dispositivos fotovoltaicos surgiu com o grande aumento da comercialização de polímeros semicondutores. O processo de fabricação desse tipo de célula é bem mais simples e não exige ambiente com condições rigorosamente controladas como acontece com o silício. Isso possibilita uma redução na quantidade de energia usada para desenvolver as células, bem como a diminuição do custo do produto final.

Nesse trabalho, foram desenvolvidas e caracterizadas células solares orgânicas feitas com materiais condutores e semicondutores comerciais. Além disso, foi feita a caracterização dos semicondutores para justificar o uso dos mesmos.

1.1 – OBJETIVO PRINCIPAL

Caracterizar polímeros semicondutores comerciais tendo em vista o desenvolvimento e caracterização de uma célula fotovoltaica.

1.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) estudar os materiais poliméricos, com ênfase na condutividade dos polímeros e os respectivos fenômenos físicos;
- b) pesquisar polímeros semicondutores comerciais comumente usados em dispositivos fotovoltaicos e selecionar dois para o estudo;
- c) estudar as células fotovoltaicas orgânicas e os diferentes métodos de fabricação e estruturas;
- d) preparar soluções com a mistura dos dois polímeros em diferentes proporções em peso;
- e) realizar testes de deposição de filmes dos polímeros semicondutores selecionados para o trabalho e fazer a caracterização óptica e morfológica;

- f) montar e realizar a caracterização elétrica da célula solar utilizando os polímeros semicondutores como camada ativa.

1.3 – ESTRUTURA DO TRABALHO

Para garantir uma melhor organização das informações durante a pesquisa, este trabalho está dividido em seis capítulos. No capítulo dois estão descritos alguns conceitos fundamentais de polímeros com seções dedicadas aos polímeros condutores e outra descrevendo algumas características dos polímeros usados nos experimentos. No capítulo três as seções descrevem os fundamentos físicos de células solares orgânicas, a caracterização e por fim um estudo sobre estruturas. No capítulo quatro estão descritos todos os procedimentos e métodos usados para realizar os experimentos e desenvolvimento das células solares, além da descrição dos equipamentos. No capítulo cinco encontram-se os resultados das caracterizações realizadas e discussão dos mesmos. No sexto e último capítulo têm-se as conclusões de todo o estudo e algumas recomendações para trabalhos futuros.

Capítulo 2

***FUNDAMENTAÇÃO
TEÓRICA***

2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 – BREVE INTRODUÇÃO AOS POLÍMEROS

Desde os primeiros estudos e aplicações, os materiais poliméricos despertam a atenção dos pesquisadores por serem alternativas economicamente viáveis a outros materiais em diversas aplicações. Devido ao uso crescente e frequente em variados ramos da indústria química, esses materiais começaram a ser conhecidos não só pela capacidade de substituir muito bem os materiais de uso habitual como metais, vidro e madeira, mas também pelas suas propriedades especiais bastante apreciadas em diversos setores.

O termo polímero é usado para nomear grandes moléculas que possuem unidades repetidas, chamados monômeros, unidos por ligações covalentes por toda cadeia principal. Pode-se afirmar que qualquer polímero é uma macromolécula, mas não se pode dizer que toda macromolécula é um polímero [5, 6]. Existem diversos tipos de polímeros orgânicos sintéticos com várias estruturas e de múltiplas propriedades que direcionam a melhor aplicação de cada um deles. As propriedades elétricas são importantes, por exemplo, para o uso como isolantes elétricos, capacitores dielétricos e na produção de polímeros condutores.

A estrutura das macromoléculas também é uma das principais características que influi sobre as propriedades dos materiais poliméricos, pois estes podem ser definidos como materiais amorfos, no qual se observa um arranjo completamente desordenado das moléculas, ou ser considerado um material cristalino, no qual é possível visualizar uma ordenação tridimensional das moléculas. Dificilmente um polímero qualquer pode ser considerado completamente cristalino, no entanto, alguns deles apresentam um alto grau de cristalinidade, que é conceituado como um arranjo ordenado e uma repetição regular (regioregularidade) de estruturas atômicas ou moleculares no espaço [5].

Através da síntese de novos polímeros desenvolvidos com estrutura química diferente e também pela transformação de polímeros que já existem, é possível notar o grande aumento nas aplicações dos materiais e produtos [7]. As mudanças acontecem por meio da inserção de aditivos ou pela produção de misturas poliméricas ou blendas. Algumas blendas exibem miscibilidade parcial, ou seja, são miscíveis em determinadas concentrações e temperaturas. Nas blendas miscíveis os polímeros constituem apenas uma fase na qual eles estão misturados a um nível molecular. Os componentes das blendas

imiscíveis são necessariamente independentes. Portanto, na mistura feita com dois polímeros amorfos existe a possibilidade de se produzir uma blenda homogênea a nível molecular, ou uma blenda com separação de fase, ou seja, heterogênea [6, 7].

Alguns dos motivos pelos quais se leva a adicionar componentes ou fases a polímeros com apenas um tipo de monômero estão relacionados com objetivo de alterar propriedades tais como a cor do produto final, estabilidade térmica do material, ampliar o espectro de absorção de radiações, mudanças nas propriedades elétricas, controle da viscosidade, resistência a solventes, alterar processabilidade e criar alternativas para facilitar a reciclagem e reduzir o custo final do material polimérico [8, 9]. Os materiais poliméricos combinados se tornam multicomponentes ou multifásicos e assim apresentam propriedades complementares, tendo como consequência comportamentos desejados que antes não poderiam ser observados em apenas uma substância [9, 10].

2.2 – POLÍMEROS CONDUTORES

Na década de 70 um grupo de pesquisadores do Instituto de Tecnologia de Tóquio liderado por Hideki Shirakawa produziu uma amostra de filme do polímero poliacetileno ($[\text{CH}]_n$) que apresentou coloração metalizada e que apresentava condução elétrica [11]. Após dopagem do poliacetileno com iodo, o grupo produziu um filme de coloração dourada com maior condutividade elétrica e mais tarde, no ano 2000 conquistaram o reconhecimento da descoberta com o recebimento do prêmio Nobel de Química. Após a publicação desse estudo, a pesquisa com polímeros condutores cresceu e até o momento cresce substancialmente visando principalmente aplicação na indústria de dispositivos eletrônicos. São diversas as aplicações desses novos materiais, sendo algumas delas o desenvolvimento de componentes eletrônicos básicos como resistores, transistores, capacitores, visando à montagem de circuitos integrados orgânicos como também na conversão de energia solar com células fotovoltaicas orgânicas [12, 4, 13].

Os polímeros condutores também são comumente chamados de metais sintéticos por apresentarem propriedades elétricas, ópticas e magnéticas que se assemelham às dos metais e semicondutores. Polímeros condutores são pertencentes ao grupo dos polímeros conjugados no qual a principal característica é a alternância de ligações simples e duplas entre átomos consecutivos de carbono em toda a cadeia. Na Figura 2.1 podem-se ver três exemplos de polímeros conjugados [14].

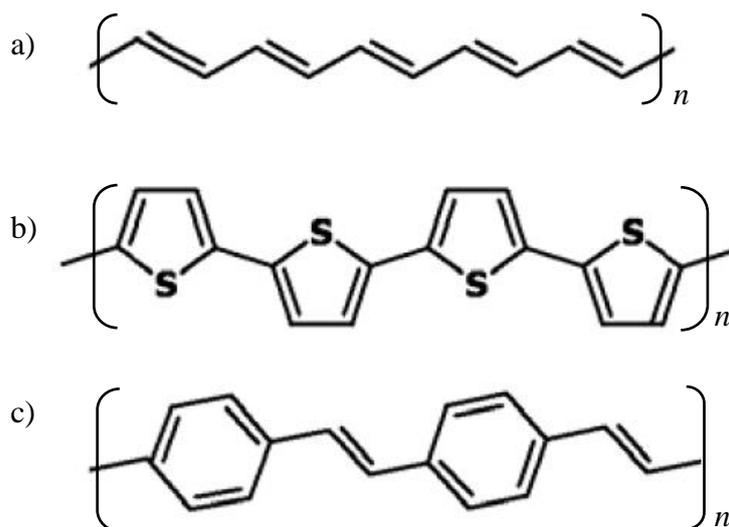


Figura 2.1 – Alguns polímeros conjugados: (a) Poliacetileno, (b) Politiofeno e (c) Poli(p-fenileno vinileno). “S” simboliza átomos de enxofre [14].

O estado fundamental eletrônico do carbono é $1s^2 2s^2 2p^2$. Como consequência da excitação eletrônica de um ou mais elétrons 2s, os elétrons de valência hibridizam com o orbital 2p levando a três estados distintos de hibridização: sp^3 , sp^2 ou sp . O estado mais comum é o sp^3 no qual os elétrons de valência fazem parte de ligações covalentes simples. Nesta configuração o átomo de carbono tem quatro átomos vizinhos e as ligações são nomeadas de ligações “ σ ” [14, 15].

No caso dos polímeros conjugados, a configuração com menor energia apresenta os átomos de carbono tendo três orbitais híbridos sp^2 (três elétrons em ligações σ) e um orbital restante p_z perpendicular ao plano que tem os três orbitais sp^2 . A sobreposição entre dois orbitais p_z adjacentes acarreta numa “ligação π ” mais fraca que a ligação σ [14, 15].

Através da sobreposição construtiva das funções de onda dos orbitais participantes das ligações químicas cria-se um orbital “ligante” e a sobreposição destrutiva cria outro orbital “antiligante” (as ligações antiligantes são denotadas com o sinal “*”). Os orbitais π e π^* possuem diferença de energia menor a dos orbitais σ e σ^* , mostrando que as ligações π são mais fracas que ligações σ [14, 15].

Com a interação entre os orbitais π tem-se a distribuição de estados eletrônicos (Figura 2.2), similares a uma estrutura de banda como acontece em materiais sólidos inorgânicos. O orbital molecular mais alto ocupado (HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*) está relacionado ao estado π ligante e o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) está relacionado ao estado antiligante π^* [14, 15].

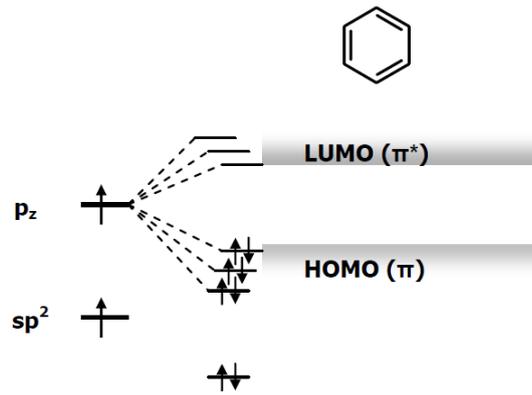


Figura 2.2 – Diagrama de energia para a molécula de benzeno [14, 15].

No estudo sobre as características elétricas dos sólidos convencionais é possível fazer uso de dois termos importantes: bandas de valência (BV) e de condução (BC). A banda de valência é a de menor energia e completamente cheia de elétrons. A banda de condução é a que contém a maior energia e não tem nenhum elétron. A diferença de energia entre essas duas bandas é chamada de energia de gap ou *bandgap* (E_G) [6, 14, 15]. Na teoria de orbitais moleculares dos polímeros condutores, os orbitais ocupados e com menor energia (HOMO) são análogos à BV e os orbitais desocupados de maior energia (LUMO) são análogos à BC. A propriedade elétrica que determina se um determinado material é condutor, isolante ou semiconductor é o valor de E_G . Na maioria dos polímeros conjugados o valor da E_G está entre 1,5 e 3,5eV sendo estes polímeros comumente chamados de semicondutores orgânicos [14].

2.3 – PRINCIPAIS POLÍMEROS UTILIZADOS

2.3.1 – Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT)

Embora possua algumas restrições como insolubilidade e baixa processabilidade, o polímero Politiofeno é amplamente pesquisado com objetivo de introduzir substituintes na cadeia polimérica, para que seja possível alcançar novas propriedades físicas e químicas desejadas. É possível encontrar diversos estudos na literatura de derivados deste polímero [16, 17]. Um exemplo clássico é o Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), com estrutura química mostrada na Figura 2.3. O P3HT é um polímero doador sintético semiconductor de alto peso molecular, que é comercializado por algumas grandes empresas. Esse e outros motivos justificam a enorme quantidade de artigos publicados investigando as características dele. O P3HT é bastante usado nas camadas fotossensíveis de células solares por causa da

estrutura com grades regiorregulares e da absorção em uma boa faixa do espectro de luz visível. Geralmente apresenta valores de energia proibida próximos de 3eV. É solúvel em alguns solventes orgânicos como o clorofórmio (CHCl₃), cloro benzenos e tolueno (C₇H₈) [18].

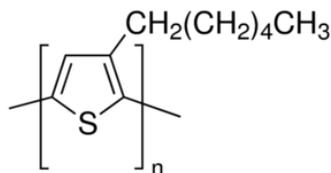


Figura 2.3 – Estrutura química do Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT).

2.3.2 – Poli{[N,N0-bis(2-octildodecilo)-naftaleno-1,4,5,8-bis(dicarboximida)-2,6-diil]-alt-5,50-(2,20- bitiofeno)} ou P (NDI2OD-T2) Polyera ActivInk™ (N2200)

A Figura 2.4 mostra a estrutura química do Poli{[N,N0-bis(2-octildodecilo)-naftaleno-1,4,5,8-bis(dicarboximida)-2,6-diil]-alt-5,50-(2,20- bitiofeno)} ou também chamado de P (NDI2OD-T2) (N2200) sintetizado e comercializado pela Polyera™. Trata-se de um polímero semiconductor que surgiu como uma ótima alternativa de polímero aceitador devido à sua elevada mobilidade eletrônica, grande afinidade de elétrons e capacidade de absorção de luz em comprimentos de onda na faixa do infravermelho próximo [13, 19, 20]. Na literatura é possível encontrar estudos relatando η de 4,35% [21], 5,7% [13] e até de 8,15% [22] usando o N2200 como alternativa aos polímeros funcionalizados com fulerenos. Vendido como uma tinta, também é possível obter filmes de N2200 usando a técnica de *spin coating*. O *bandgap* do N2200 é de 1.4eV e assim como o P3HT é solúvel em solventes orgânicos comuns.

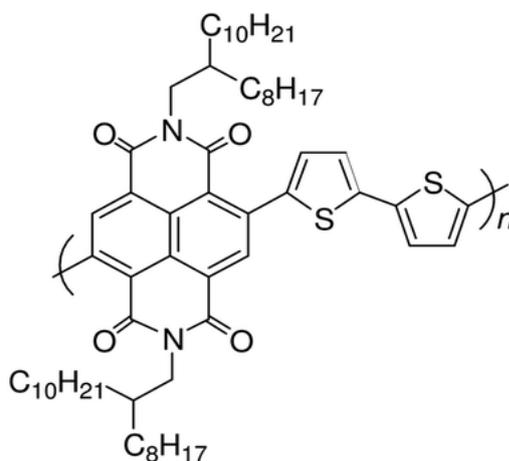


Figura 2.4 – Estrutura química do Poli{[N,N0-bis(2-octildodecilo)-naftaleno-1,4,5,8-bis(dicarboximida)-2,6-diil]-alt-5,50-(2,20- bitiofeno)} ou também chamado de P (NDI2OD-T2) (N2200).

2.3.3 – Poli (3,4-etileno dioxitiofeno) poli(4-estireno sulfonato) (PEDOT:PSS)

Também derivado do Politiofeno e muito usado para desenvolvimento de dispositivos orgânicos, o polímero Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) é um ótimo condutor com valores de condutividade em torno de 300 S.cm^{-1} . Assim como o Politiofeno, o PEDOT apresenta insolubilidade. Esse problema é sanado quando utilizado o Poli(ácido estireno sulfônico) (PSS), que é solúvel em água. O PSS funciona também com dopante no processo de polimerização, resultando no sistema PEDOT:PSS com estrutura química representada na Figura 2.5. O PEDOT:PSS é um material condutor transparente com alta condutividade (10 S.cm^{-1}), com função trabalho em torno de 5.2eV (dependendo da espessura do filme), estável e que transmite a luz visível. Em células solares ele é usado como parte do eletrodo transparente e auxilia no transporte de buracos [6, 14].

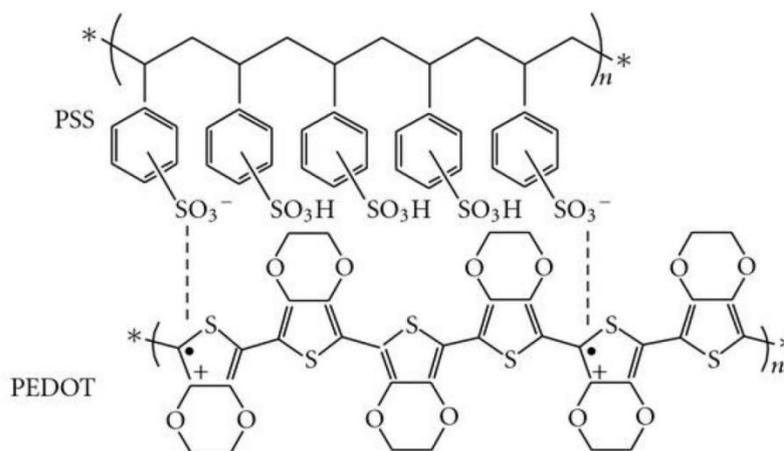


Figura 2.5 – Estrutura química do Poli (3,4-etileno dioxitiofeno) poli(4-estireno sulfonato) (PEDOT:PSS).

Capítulo 3

***DISPOSITIVOS
FOTOVOLTAICOS
ORGÂNICOS***

3 – DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS

Os dispositivos fotovoltaicos produzem corrente elétrica quando expostos à iluminação e são classificados de acordo com a aplicação tecnológica de cada um deles. Para detecção de luz existem os fotodetectores ou fotocondutores e para conversão de potência elétrica têm-se as células solares. Nas seções seguintes são discutidos os fundamentos básicos de células solares orgânicas.

3.1 – FENÔMENOS FÍSICOS EM CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

O processo de conversão de energia luminosa em potência elétrica demanda a geração de cargas negativas e positivas e uma diferença de potencial que transmita essas cargas para um circuito externo. Nas células solares inorgânicas (junção p-n de silício, por exemplo) o processo de geração de portadores de carga é simples [14]. Como visto na Figura 3.1, por meio da absorção de um fóton com valor de energia maior que a energia de banda proibida acarreta na formação de um par elétron-buraco, chamado de éxciton, resultando em uma corrente fotovoltaica que surge devido ao transporte de cargas livres até os eletrodos. O éxciton, quando criado, pode se difundir ao longo do semicondutor, separar-se em cargas livres ou se recombinar emitindo um fóton com menor energia – fotoluminescência [14].

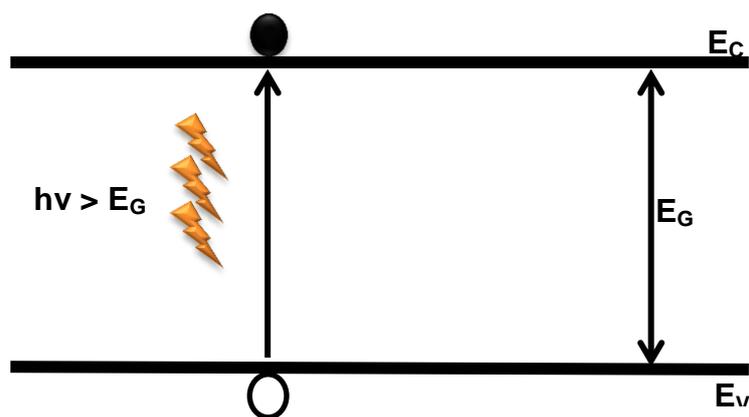


Figura 3.1 – Processo de geração de um par elétron-buraco através da absorção óptica.

Contudo, nos materiais orgânicos o processo de geração de cargas é mais complicado. Ao absorver um fóton, cria-se um estado excitado e cargas não livres. Para gerar uma boa fotocorrente, os éxcitons necessitam ser dissociados rapidamente para evitar o processo de recombinação de cargas [14]. Estas recombinações geram perdas na corrente

elétrica e estão relacionadas a defeitos ou outros fenômenos que ocorrem na estrutura do semicondutor e que dão origem ao aparecimento de estados de energia intermediários de menor energia dentro da banda proibida [14]. Na Figura 3.2 é possível notar de uma forma esquematizada a seção transversal de uma célula solar orgânica fabricada com estrutura simples, na qual apenas um filme do polímero semicondutor encontra-se entre dois eletrodos.

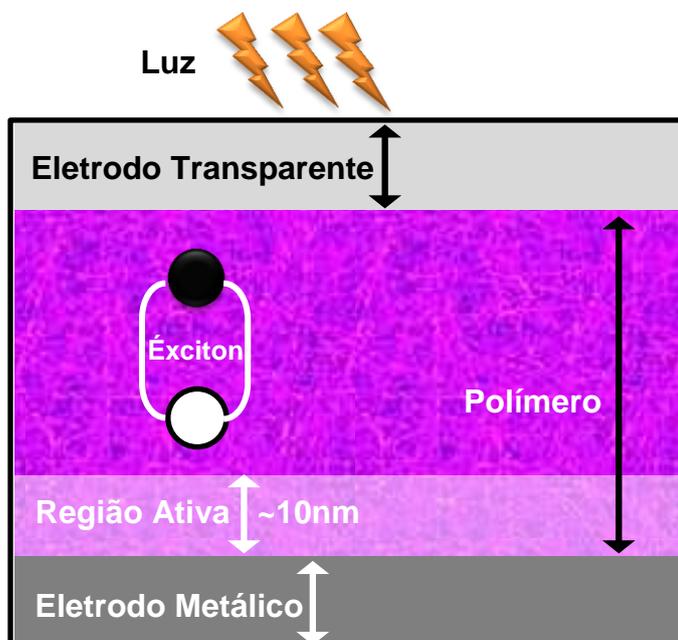


Figura 3.2 – Representação esquemática da seção transversal de uma célula solar fabricada com a estrutura simples de apenas com uma camada de polímero entre dois eletrodos.

Quando a célula é fabricada com apenas uma camada polimérica, a eficiência em absorção se limita a apenas este material. Uma alternativa bastante difundida são as soluções em mistura com dois materiais semicondutores com diferentes valores de energia de banda proibida. Como mencionado anteriormente, após a absorção dos fótons, o material cria os éxcitons que necessitam ser dissociados para a geração da fotocorrente. As regiões de dissociação dos éxcitons encontram-se na interface entre o polímero semicondutor e o eletrodo metálico, já que nessa região o campo elétrico é mais intenso [14]. Essa região é denominada de “região ativa” (Figura 3.2) e o tamanho dela está relacionado ao comprimento de difusão do éxciton. Nos materiais poliméricos esta dimensão está em torno de 10nm, justificando o desenvolvimento dos dispositivos com filmes muito finos. Todo o processo de geração de fotocorrente em células solares orgânicas segue os passos mostrados no fluxograma da Figura 3.3(a) e ilustrados na Figura 3.4.

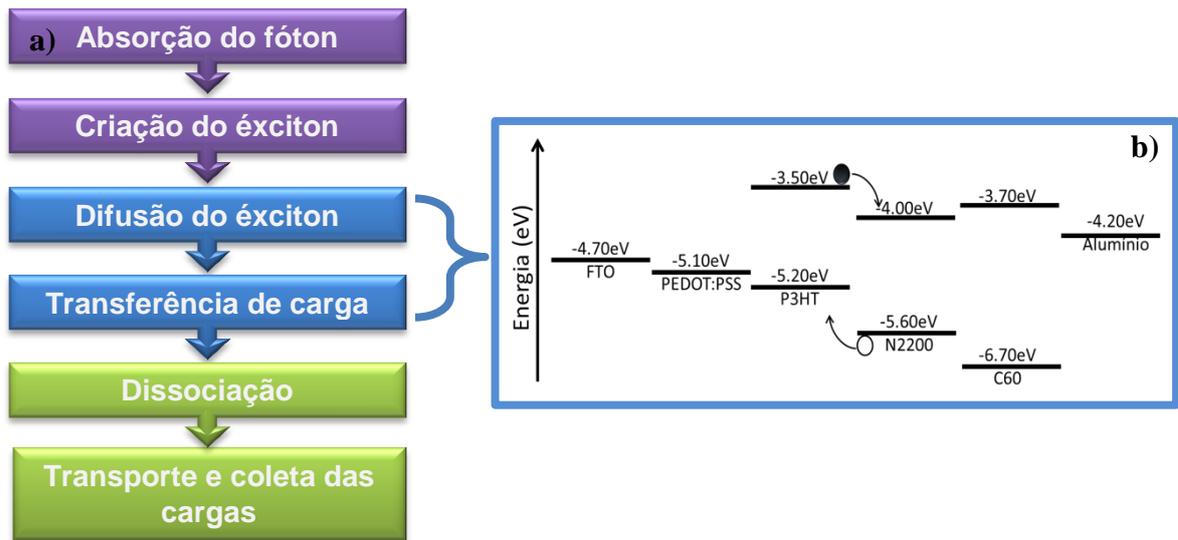


Figura 3.3 – a) Fenômenos físicos envolvidos na geração da fotocorrente em células solares orgânicas [23] e b) diagrama de bandas dos materiais usados no trabalho.

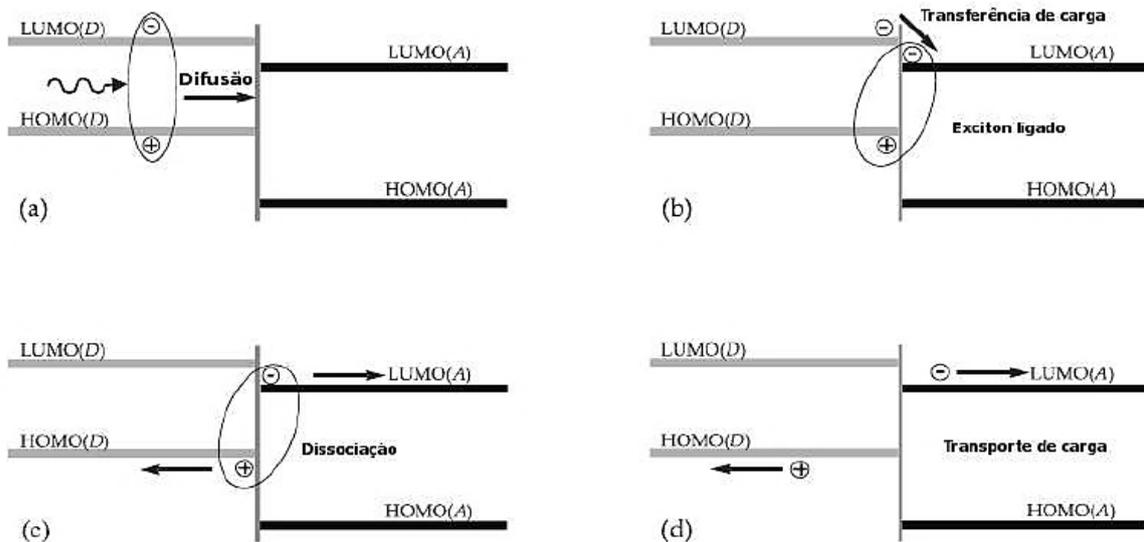


Figura 3.4 – Esquema da interface doador/aceitador. (a) Absorção de luz com a formação de um éxciton e difusão para a interface; (b) transferência de elétrons para o material aceitador; (c) dissociação do par elétron-buraco e (d) transporte para os eletrodos [23].

A mistura de um polímero doador com um aceitador proporciona a criação de interfaces onde pode ocorrer a transferência de carga de um material para o outro dependendo dos valores de energia de HOMO e LUMO de cada um deles. A Figura 3.3(b) mostra o diagrama de bandas dos materiais usados neste trabalho com os respectivos valores de HOMO, LUMO e função de trabalho. Como é mostrado na figura, na interface entre o P3HT e N2200 pode haver a transferência de um elétron do P3HT para o N2200 e também a transferência de um buraco no N2200 para o P3HT proporcionando uma melhor difusão das cargas pelo material.

3.2 – CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES

Diante da resposta espectral (espectro de absorção luminosa) e das curvas características de corrente por tensão ($I \times V$), pode-se determinar parâmetros importantes como tensão de circuito aberto (V_{OC}), corrente de curto circuito (I_{SC}), fator de preenchimento (FF), eficiência de conversão de potência (η) e eficiência quântica externa (IPCE). Esses valores servem para caracterizar e comparar dispositivos fabricados usando materiais diferentes e estruturas variadas.

3.2.1 – Tensão de circuito aberto (V_{OC}) e corrente de curto circuito (I_{SC})

Quando o polímero semicondutor da camada ativa da célula solar entra em contato com o eletrodo metálico, acontece um balanceamento das cargas devido as diferentes funções trabalho dos materiais, ocasionando um equilíbrio (Figura 3.5(a)). Assim, os níveis de Fermi dos materiais ficam nivelados e é criado um campo elétrico intrínseco na interface entre os dois [14]. Sob iluminação aparece um potencial direto na interface, que produz um campo elétrico que se opõe ao campo intrínseco aumentando a energia do eletrodo com a menor função trabalho (Φ_1) e diminuindo a energia de Fermi no eletrodo de maior função trabalho (Φ_2). A diferença entre as funções trabalho dos metais (Φ_1 e Φ_2) é definida como o potencial intrínseco (V_{bi}). O potencial V_{bi} é uma grandeza importante para a caracterização fotovoltaica. Em baixas temperaturas, a iluminação do dispositivo pode gerar a condição de banda plana e a tensão de circuito aberto (V_{OC}), que terá o mesmo valor que o potencial intrínseco. Em temperatura ambiente, a condição de banda plana não é totalmente alcançada e uma pequena correção deve ser adicionada à tensão de circuito aberto para se obter o valor do potencial intrínseco (Figura 3.5(b)) [14].

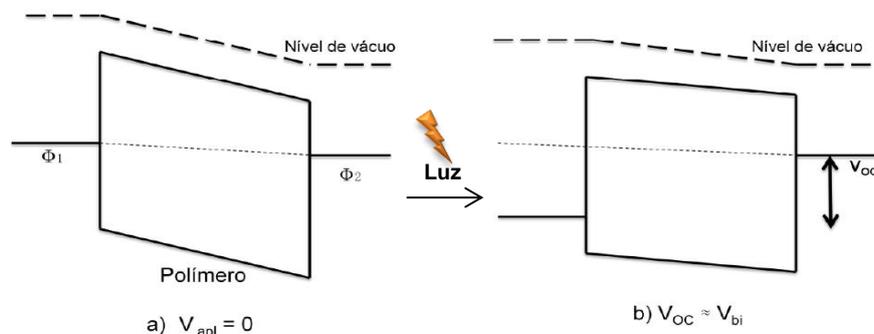


Figura 3.5 – Diagrama esquemático de um dispositivo fotovoltaico Φ_1 /polímero/ Φ_2 no escuro mostrando o alinhamento dos níveis de Fermi (a) e sob iluminação (b) no qual a tensão de circuito aberto é aproximadamente o valor do potencial intrínseco em temperatura ambiente [14].

O valor máximo que a fotocorrente pode atingir em um dispositivo sob iluminação sem nenhuma tensão aplica é denominado de corrente de curto circuito (I_{SC}). Para definir a densidade dessa corrente (J_{SC}), basta dividir esse valor pela área ativa do dispositivo. A Figura 3.6 mostra a área ativa, que é definida como a região onde todos os filmes se sobrepõem. Pode-se notar que essa área é pequena quando comparada ao tamanho do substrato. Isto se deve ao fato de que o estudo e medidas elétricas de áreas menores é mais confiável do que em grandes áreas.

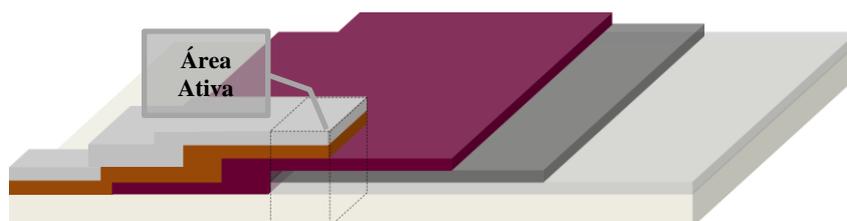


Figura 3.6 – Delimitação da área ativa em uma célula solar orgânica.

3.2.2 – Fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de potência (η)

O valor máximo que se pode obter de energia elétrica de uma célula solar é determinado pelo fator de preenchimento (FF), definido como a razão entre a potência máxima do dispositivo e a potência nominal dele, conforme mostra a equação 3.1.

$$FF = \frac{J_{m\acute{a}x} \times V_{m\acute{a}x}}{J_{SC} \times V_{OC}} \quad (3.1)$$

Onde $J_{m\acute{a}x} \times V_{m\acute{a}x}$ são os valores das intersecções da curva $I \times V$ nos eixos cartesianos indicando os valores de potência máxima do dispositivo, sendo obtidos do ponto de operação ótimo da curva sob iluminação indicada na Figura 3.7.

Outro parâmetro importante na caracterização das células fotovoltaicas é o valor da potência elétrica obtida a partir da conversão da luz em corrente elétrica. Esse valor é denominado de eficiência de conversão de potência (η), e é encontrado a partir da razão entre a potência máxima gerada pelo dispositivo (P) pela potência da luz que incide na área ativa do dispositivo (P_{in}). O η pode ser calculado por meio da equação 3.2.

$$\eta = \frac{P}{P_{in}} = \frac{J_{m\acute{a}x} \times V_{m\acute{a}x}}{P_{in}} \quad (3.2)$$

Substituindo a equação 3.1 na 3.2, temos a equação 3.3, em que o valor de η é calculado em função do FF.

$$\eta = FF \times \frac{I_{SC} \times V_{OC}}{P_{in}} \quad (3.3)$$

3.2.3 – Curva característica IxV

As curvas características IxV dos dispositivos fornecem valores importantes da resposta elétrica do dispositivo com ou sem iluminação incidente. Na Figura 3.7 é possível observar o comportamento da curva com e sem iluminação incidindo sobre a área ativa da célula solar. Quando não está iluminado, o dispositivo se comporta como um diodo retificador e só existe corrente quando há aplicação de uma tensão direta. No momento em que há iluminação incidindo, a curva se desloca para o terceiro e quarto quadrante do plano.

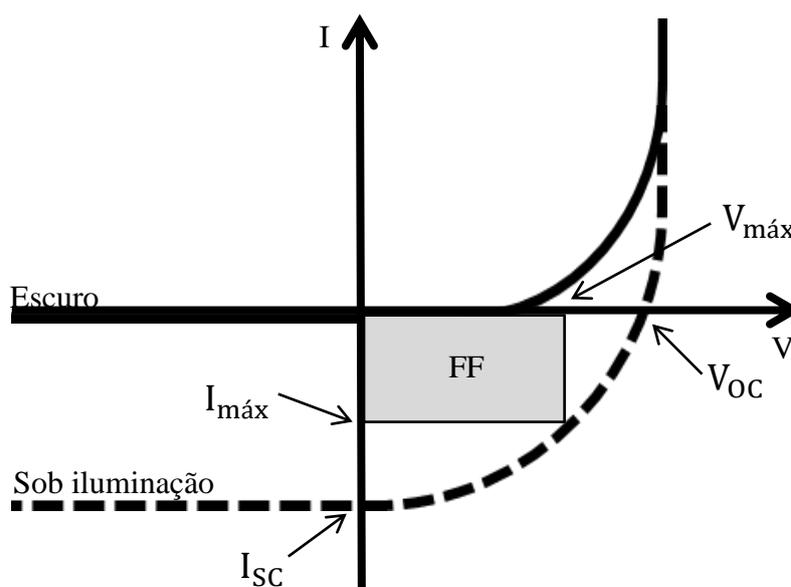


Figura 3.7 – Curvas características IxV para um dispositivo fotovoltaico ideal com e sem iluminação. Também estão indicados os pontos de tensão de circuito aberto (V_{oc}), corrente de curto circuito (I_{sc}) e fator de preenchimento (FF) [24].

3.2.4 – Eficiência quântica externa (IPCE)

Medidas de eficiência quântica externa IPCE são obtidas por meio da razão entre a fotocorrente e a intensidade de luz monocromática que incide na área ativa do dispositivo, sem levar em conta os fótons que são refletidos pelo substrato. Esse valor é o balanço entre o número de portadores de carga que estão contribuindo para a fotocorrente e pelo número

de fótons que estão incidindo na camada ativa em cada comprimento de onda. O número das cargas geradas por unidade de tempo e por unidade de área é dado por:

$$N_C = \frac{J_{SC}}{q} \quad (3.4)$$

onde J_{SC} é a densidade de corrente de curto circuito, ou seja, é a corrente gerada apenas pela absorção de fótons sem tensão aplicada, e q é o valor da carga elétrica elementar.

A quantidade de fótons incidentes sobre o dispositivo por unidade de tempo e unidade de área é dado por:

$$N_f = \frac{I_\lambda}{\frac{hc}{\lambda}} \quad (3.5)$$

onde I_λ é a intensidade luminosa da fonte, h a constante de Planck, c a velocidade da luz no vácuo e λ o comprimento de onda da radiação incidente.

Assim, dividindo a equação 3.4 pela equação 3.5, tem-se a equação para calcular o valor de IPCE (equação 3.6):

$$IPCE (\%) = \frac{N_C}{N_f} = 1024 \times \frac{J_{SC}}{I_\lambda \lambda} \quad (3.6)$$

O valor 1024 surge por causa do ajuste das grandezas J_{SC} em $\mu A/cm^2$, I_λ em W/m^2 e λ em nm. Esses valores são usuais quando se trata de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. A porcentagem já está inclusa neste valor, portanto, o IPCE é uma medida percentual de eficiência.

3.3 – ESTRUTURA DE UMA CÉLULA SOLAR ORGÂNICA

Dispositivos fotovoltaicos orgânicos podem ser desenvolvidos usando algumas técnicas de deposição que proporcionam a obtenção de filmes finos poliméricos com espessuras na ordem de nanômetros. Uma das técnicas mais utilizada para fabricação de filmes finos para dispositivos orgânicos é o método de *spin coating* [25]. No entanto, este é um método restrito à obtenção de um único filme por vez, dessa forma, pesquisadores já estudam formas alternativas [26] a fim de viabilizar e massificar a produção em larga escala dos dispositivos. Um bom exemplo é o uso de tintas em impressoras que são capazes de imprimir estruturas ou até circuitos integrados usando tintas poliméricas [26, 27]. Atualmente, praticamente toda a estrutura da célula é feita usando o *spin coater*, restando apenas o contato metálico – chamado de eletrodo de topo (ou eletrodo traseiro). Este último filme é depositado utilizando o método de evaporação térmica, em câmara com

pressão abaixo de 10^{-6} bar. No entanto, até a deposição do eletrodo de topo vem sendo realizada usando impressoras poliméricas com tintas condutivas.

Como é possível observar na Figura 3.8, a estrutura do dispositivo consiste desses filmes ensanduichados com camadas sobrepostas de materiais condutores, semicondutores e camadas transportadoras de elétrons e de buracos (ETL e HTL –*Electron/Hole Transport Layer* – respectivamente) [3, 28]. Todos esses filmes são depositados sequencialmente um sobre o outro em cima de um substrato transparente de vidro ou de Politereftalato de Etileno (PET) para permitir a passagem da luz. Nessa estrutura, os polímeros fotossensíveis são misturados em uma única solução, resultando no filme da camada ativa (CA), região onde ocorre a geração do par elétron-buraco. Os eletrodos geralmente são metais (alumínio, prata, ouro) ou filmes transparentes de Óxido de Estanho dopado com Flúor ou Índio (FTO e ITO, respectivamente). A camada transportadora de elétrons serve para permitir que apenas elétrons sejam coletados no cátodo e a camada de transporte de buracos desempenha a mesma função, porém, com os buracos coletados pelo ânodo. Nos primeiros estudos, os dispositivos eram desenvolvidos apenas com a camada transportadora de buracos, usando comumente o PEDOT:PSS. No entanto, estudos posteriores incluíram a camada transportadora de elétrons usando o cálcio e mais recente a molécula de fulereno, composta por 60 átomos de carbono (C60) [29-33].

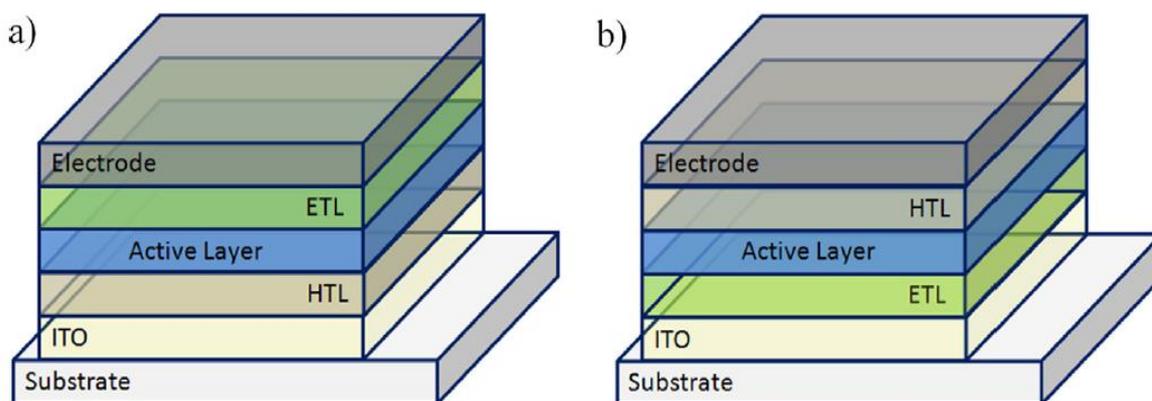


Figura 3.8 – Diferentes arquiteturas de células solares de bulk-heterojunção. (a) Dispositivo mais comum com o cátodo no topo e (b) dispositivo com fabricação invertida com o ânodo como eletrodo de topo [3].

Ultimamente, a pesquisa com células solares orgânicas segue o caminho em estruturas chamadas bulk-heterojunção (BHJ) que consiste em solubilizar dois polímeros semicondutores, um do tipo p e outro do tipo n, a fim de obter um filme fino simulando junções p-n como as células de silício [3, 34]. Em muitos estudos, diferentes maneiras de solubilizar esses dois tipos de materiais são usadas a fim de se encontrar uma melhor

eficiência de conversão de potência (η) para reforçar a utilização dessas estruturas [28, 35]. Como visto anteriormente, é muito difícil obter uma mistura completamente homogênea de dois polímeros. É possível observar por meio de análises de microscopia de força atômica (AFM) a separação de fase na mistura dos dois polímeros. Como é de interesse aumentar a interface entre o polímero doador e aceitador da blenda a fim de ter uma maior geração de portadores, a pesquisa por misturas com essas características são grandes. A Figura 3.9 mostra alguns diferentes tipos de interface entre o polímero aceitador e doador na mistura. Na Figura 3.9(a) é mostrada a mistura completamente homogênea dos dois polímeros. Neste caso, é muito complicado identificar os polímeros na mistura. Esta mistura fina possibilita uma grande geração de portadores de carga, porém há um pobre transporte desses portadores até os eletrodos, pois ao mesmo tempo em que há uma grande taxa de geração, há também uma alta taxa de recombinação, justificando a não utilização desse tipo de blenda [3]. Na Figura 3.9(b) é possível observar a interface bicamada, que é menos utilizada porque limita a área de interação entre os polímeros ocasionando uma geração de portadores limitados apenas à interface única entre os dois materiais. Na Figura 3.9(c), pode-se observar uma interface altamente ordenada e definida entre o doador e aceitador, idealizada a partir de cálculos, que garantem uma grande taxa de geração e um excelente transporte de carga [35]. Entretanto, a fabricação de um dispositivo com essa estrutura é extremamente difícil utilizando os métodos de deposição disponibilizados atualmente. A Figura 3.9(d) mostra a interface real de uma bulk-heterojunção. Quando diferentes polímeros são misturados em uma única solução, é possível observar com o auxílio do AFM diversos pequenos domínios com várias interfaces entre os dois materiais [3].

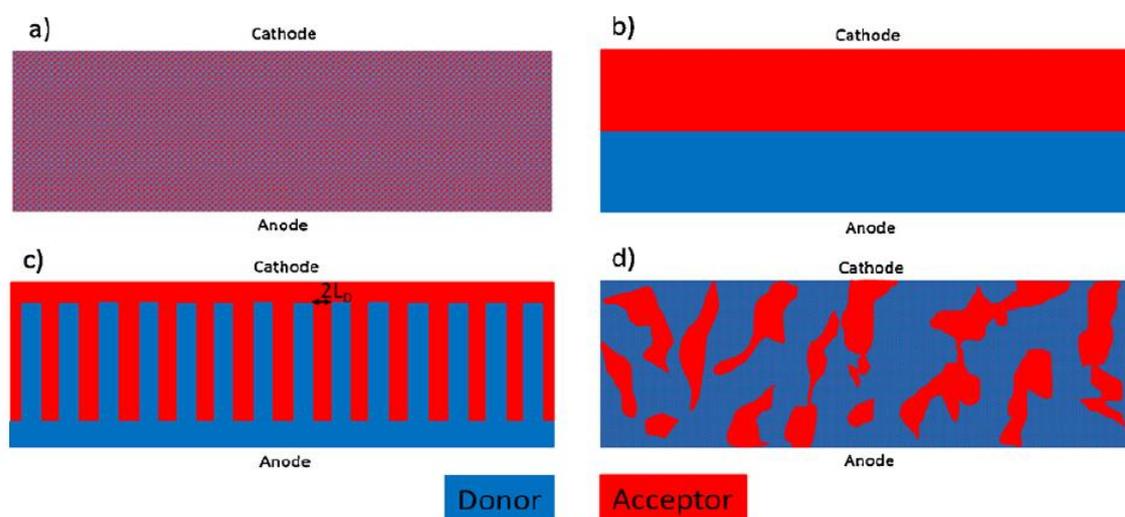


Figura 3.9 – Seção transversal esquemática das morfologias das células solares BHJ. (a) Mistura fina do doador e aceitador. (b) Regime de bicamada. (c) Morfologia ideal de um células solares. (d) Morfologia típica de um dispositivo em solução processada [3].

Os dispositivos bulk-heterojunção mais estudados e frequentemente reportados na literatura são os que consistem da blenda de um polímero doador de elétrons e um fulereno como aceitador [4, 28, 34, 35, 37-39]. O material mais comumente usado como aceitador e com vários artigos publicados é o [6,6]-fenil-C61-ácido butírico-metil éster (PCBM), que consiste em uma molécula de C60, funcionalizada a fim de aumentar a solubilidade do material em solventes orgânicos [18, 16, 17, 40-47]. Os fulerenos possuem uma elevada afinidade de elétrons por serem bons eliminadores de radicais livres e, por conseguinte, eles podem ter um efeito estabilizador em polímeros que se deterioram por meio de mecanismos de degradação de radicais livres [42]. A pesquisa de células solares usando polímeros baseados em fulerenos está bastante avançada. Há muitos estudos de degradação nos quais são realizados testes com o objetivo de observar o tempo de vida de um dispositivo desenvolvido usando PCBM, submetendo os mesmos a valores variados de temperatura, em atmosfera controlada (nitrogênio) ou ar atmosférico em diferentes tempos [42, 43]. Há também estudos com técnicas de recozimento térmico que comprovam uma melhora do η dos dispositivos [37, 38]. Outro método muito utilizado é misturar mais aditivos na blenda (orgânicos ou não) a fim de proporcionar um aumento na eficiência do dispositivo [39, 48, 49]. Apesar de nos últimos anos a investigação sobre células solares BHJ ter sido focada em materiais derivados de fulereno como aceitadores, alguns estudos já relatam um PCE significativo em dispositivos feitos com misturas de polímeros livres de fulerenos [13, 21, 52]. As células solares de blendas polímero/polímero têm algumas vantagens sobre as que têm o fulereno na composição. Dentre essas vantagens, incluem-se o design molecular flexível e maior alcance para o ajuste das propriedades ópticas, eletrônicas e morfológicas dos materiais [13].

Capítulo 4

***PROCEDIMENTOS
EXPERIMENTAIS***

4 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 – MATERIAIS

Todos os materiais utilizados para o desenvolvimento da parte experimental deste trabalho são comerciais. Para realizar a limpeza de substratos, vidraria e utensílios do laboratório foram usados alcoóis isopropílico, etílico (etanol) e metílico (metanol) todos adquiridos da Sigma Aldrich. Para preparar as soluções, foi utilizado o clorofórmio adquirido também da Sigma Aldrich. Foram usados substratos de vidro para depositar os filmes das análises óptica e morfológica. Os substratos de vidro com filme condutivo e transparente de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) para a montagem do dispositivo foram adquiridos através da Flexitec. O P3HT foi adquirido junto à fabricante Ossila. O polímero N2200 é sintetizado exclusivamente pela Polyera™ e foi adquirido junto à mesma. O C60 (usado como camada transportadora de elétrons) e o alumínio (usado como eletrodo de topo) foram adquiridos também da Sigma Aldrich. Também foi usada uma pasta condutiva de micropartículas de prata adquirida da Sigma Aldrich.

4.2 – EQUIPAMENTOS

Em um primeiro momento, para realizar a preparação das soluções foram usados equipamentos disponíveis no Laboratório de Dispositivos e Circuitos Integrados (LDCI) do Departamento de Engenharia Elétrica da Universidade de Brasília (UnB). Este laboratório está equipado com uma sala de preparação de amostras com balanças analíticas, agitadores magnéticos, agitadores ultrassônicos e estufa (sem vácuo). Além disso, conta com um *spin coater* da marca Laurell (modelo WS-400B-6NPP/Lite), mostrado na Figura 4.1, usado para a deposição dos filmes finos.

As primeiras caracterizações foram feitas no LDCI. Foi realizada a caracterização óptica obtendo o espectro de absorção ultravioleta e visível (UV-Vis) usando o espectrofotômetro Evolution 300 UV-Vis fabricado pela Thermo Fisher Scientific. A faixa de varredura foi de 350nm até 850nm. A caracterização morfológica dos filmes foram todas realizadas no LDCI utilizando o microscópio de força atômica (AFM) INNOVA da Veeco Instruments, que é mostrado na Figura 4.2. Primeiramente, as imagens foram obtidas pelo modo contato e, posteriormente, pelo modo *tapping*. Foi utilizado um

cantilever comercial de silício dopado com antimônio. A rugosidade média (R_a) e desvio da rugosidade média (R_{ms}) foram calculados por meio do *software* SPMLab Analysis v7.00.



Figura 4.1 – *Spin Coater* disponível no LDCI.



Figura 4.2 – Estação do microscópio de força atômica (AFM) do LDCI.

Ainda no LDCI, foram feitas algumas tentativas de caracterização elétrica de algumas amostras de células solares, no entanto, sem resultados positivos. As tentativas

foram realizadas usando a fonte de medição KEYSIGHT B2901A (Figura 4.3), que já tem como resposta a curva característica $I \times V$, e o simulador solar Sol1A Class ABB 94041A da marca Oriel, com lâmpada de xenônio de 150W e um filtro de massa de ar (AM1.5) que proporciona a simulação da luz solar que atravessa a atmosfera e incide na superfície da Terra (Figura 4.4).



Figura 4.3 – Fonte de medição KEYSIGHT B2901A do LDCI.

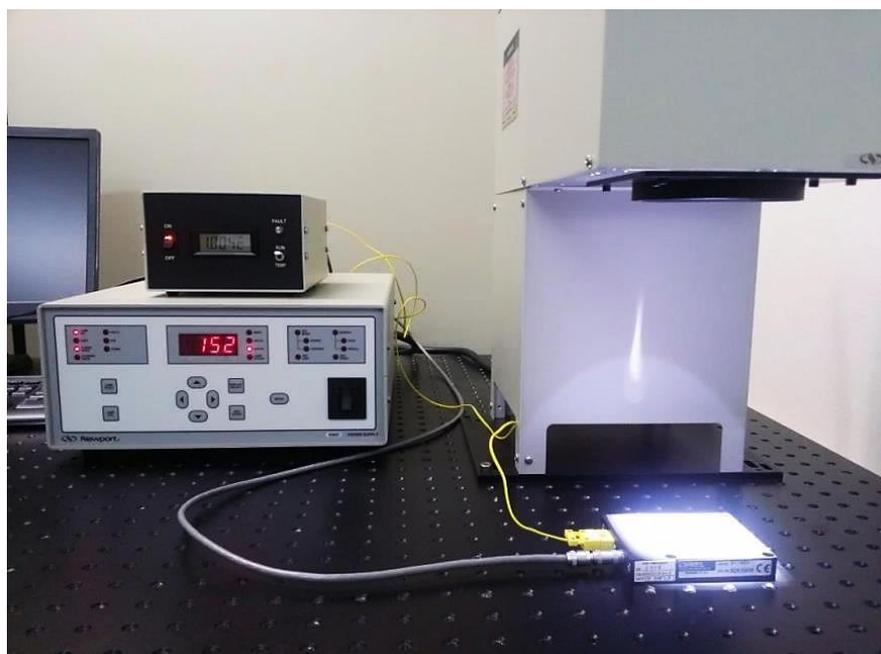


Figura 4.4 – Simulador solar Sol1A Class ABB 94041A Oriel do LDCI.

A segunda parte da pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DINE) do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Assim como no LDCI, o laboratório está equipado com balanças analíticas, agitadores magnéticos, agitadores ultrassom e estufa (com vácuo). Também conta com um *spin coater*, porém da marca Brewer Science Cee (modelo 200), mostrado na Figura 4.5.

Para a deposição dos filmes finos de C60 e do eletrodo de alumínio foi utilizada a evaporadora de metais com câmara de alto vácuo modelo AUTO 306 da marca Edwards (Figura 4.6).

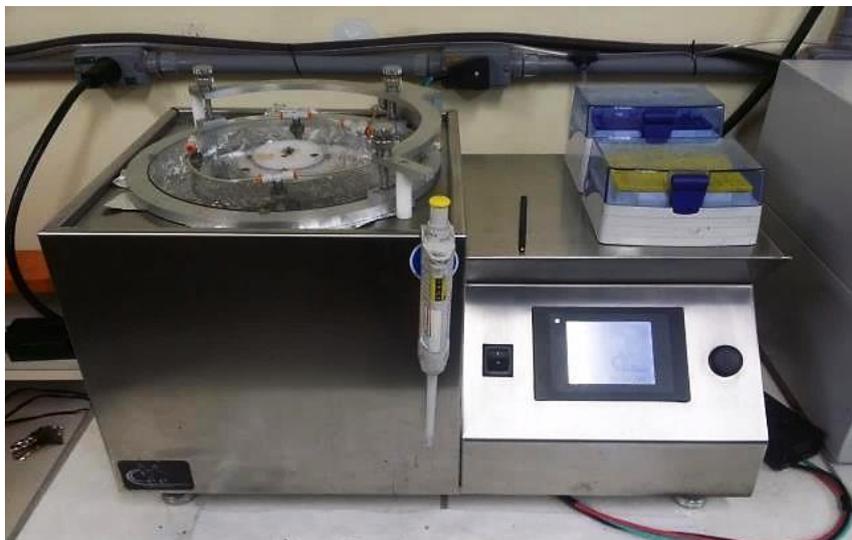


Figura 4.5 – *Spin coater* Brewer Science Cee (modelo 200) do DINE.



Figura 4.6 – Evaporadora de metais Edwards AUTO 306 do DINE.

Embora tenha sido realizada no LDCI, a caracterização óptica foi repetida no DINE com novos filmes usando o espectrofotômetro modelo UV-2450 da marca Shimadzu na mesma faixa de comprimentos de onda (350-850nm). Além disso, medidas de fotoluminescência dos filmes foram obtidas usando o espectrofluorímetro modelo Fluorolog da marca HORIBA Scientific e em todos eles a abertura para incidência do feixe de luz do equipamento na amostra foi de 5mm. Medidas de espessura dos filmes foram feitas usando o perfilômetro Dektak 150, também disponível no DINE.

A caracterização elétrica das amostras de células solares feitas no DINE foi realizada usando a fonte de medição Keithley Picoammeter, interligada a um *software* próprio do laboratório que tem como resposta a curva característica IxV, e a simulação solar foi feita com um simulador solar com filtro AM1.5 e uma lâmpada de xenônio com 150W da marca Oriel. As medidas de IPCE também são realizadas com os equipamentos descritos anteriormente, porém utilizando o monocromador/espectrômetro da marca Oriel 1/4m. Todos esses equipamentos ficam instalados em uma sala para caracterização onde não tem passagem de qualquer outro tipo de luz que interfira nos resultados finais (Figura 4.7).



Figura 4.7 – Sala de caracterização de células solares do DINE.

Para facilitar o entendimento e organização das próximas subseções, a preparação das amostras e dispositivos serão divididos em duas partes. Na primeira parte, serão descritos os passos de preparação e caracterização das amostras feitas no LDCI. Já a segunda parte, tratará de tudo que foi feito no DINE. O capítulo de resultados seguirá a mesma lógica organizacional para a melhor compreensão.

4.3 – PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

Antes de preparar as soluções da mistura dos polímeros semicondutores (P3HT:N2200), foram definidas cinco proporções de partes em peso de doador e aceitador para serem analisadas. São elas: 4:1, 3:2, 1:1, 2:3 e 1:4. Além disso, foram feitas soluções distintas do P3HT e N2200 para serem caracterizadas separadamente. O solvente usado em todo o estudo foi o clorofórmio.

4.3.1 – Primeira parte

As soluções 4:1, 3:2, 1:1, 2:3 e 1:4 feitas no LDCI foram nomeadas de S1/1, S2/1, S3/1, S4/1 e S5/1, respectivamente. As soluções do P3HT e N2200 foram nomeadas de SP/1 e SN/1, respectivamente. As características das soluções, como quantidade de massa (mg) e concentração (mg/mL) estão resumidas na Tabela 4.1. Na primeira parte não foi tomado o cuidado de fazer soluções com uma mesma concentração total para uma melhor comparação entre as amostras de diferentes proporções em peso. Essas soluções foram misturadas durante 4 horas no agitador com barras magnéticas em condições ambientes.

Tabela 4.1 – Características das soluções feitas no LDCI.

Nome da Solução	Quantidade de P3HT (mg)	Quantidade de N2200 (mg)	Concentração (mg/mL)
SP/1 (P3HT)	9,5	-	1,35
SN/1 (N2200)	-	11,3	0,75
S1/1 (4:1)	284	59,9	13,75
S2/1 (3:2)	90,7	60,6	6,05
S3/1 (1:1)	60,3	60,4	6,04
S4/1 (2:3)	40,5	60,2	5,04
S5/1 (1:4)	15,6	61,8	5,16

4.3.2 – Segunda parte

As soluções com proporções de 3:2 e 2:3 foram excluídas nessa segunda parte devido ao curto tempo para realizar as análises. Para realizar uma melhor comparação entre as amostras de diferentes proporções em peso, as soluções feitas no DINE tiveram as mesmas concentrações de 11mg/mL, com exceção das soluções do P3HT e N2200 sozinhos que tiveram concentrações de 5mg/mL e 3mg/mL respectivamente. Diferente das primeiras soluções, essas foram agitadas durante 14 horas. Também foi usado o agitador com barras magnéticas e todas foram feitas em condições ambientes. As soluções 4:1, 1:1,

e 1:4 feitas no DINE foram nomeadas de S1/2, S3/2 e S5/2, respectivamente e as soluções do P3HT e N2200 foram nomeadas de SP/2 e SN/2, respectivamente.

Tabela 4.2 – Características das soluções feitas no DINE.

Nome da Solução	Quantidade de P3HT (mg)	Quantidade de N2200 (mg)	Concentração (mg/mL)
SP/2 (P3HT)	1	-	5
SN/2 (N2200)	-	1,2	3
S1/2 (4:1)	4,3	1,1	11
S3/2 (1:1)	2,5	2,5	11
S5/2 (1:4)	1,1	4,3	11

Como é possível observar na Tabela 4.2, as quantidades pesadas dos polímeros são extremamente menores que as usadas na primeira parte. As soluções foram feitas apenas com quantidades mínimas necessárias para depositar os filmes das análises ópticas, morfológicas e para deposição da camada ativa dos dispositivos. A deposição de todos os filmes feitas no DINE ocorreu em apenas um dia, logo após a retirada das soluções dos agitadores.

4.4 – DEPOSIÇÃO DOS FILMES COM *SPIN COATER*

Inicialmente, os substratos de vidro usados na análise óptica e morfológica e os substratos de vidro com o filme FTO passaram por banho ultrassônico durante 10 minutos em acetona, álcool isopropílico e água deionizada, respectivamente.

Antes de depositar definitivamente os filmes, foram feitos vários testes no *spin coater* do LDCI com o objetivo de definir o programa que resultasse nos melhores filmes. Essa primeira análise foi feita observando se os filmes se mostravam homogêneos por todo substrato, sem a presença de “ilhas” com maior concentração do polímero. Os testes foram realizados com as soluções dos polímeros e também com o PEDOT:PSS. Para as soluções dos polímeros, a programação que resultaram nos melhores filmes foi a de velocidade de 1300 RPM durante 40 segundos. Já para o PEDOT:PSS os melhores filmes foram obtidos com uma programação de dois passos, sendo o primeiro com a velocidade de 3000RPM durante 60s e outro com 5000 RPM durante 30s.

Para facilitar a identificação dos filmes resultantes da deposição, os mesmos foram denominados com o nome das respectivas soluções acrescentando-se a letra "F" como prefixo. Deste modo, o filme produzido com a solução SP/1 passa a se chamar FSP/1.

A Figura 4.8 exibe os filmes resultantes da deposição feita no LDCI. Eles foram usados somente para as análises ópticas e morfológicas realizadas na UnB. Não foram feitas análises de fotoluminescência desses filmes.

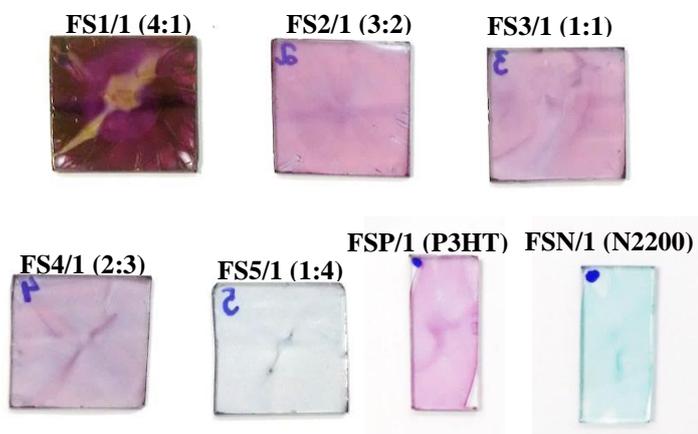


Figura 4.8 – Filmes depositados por *spin coater* do LDCI: da esquerda para a direita, FS1/1, FS2/1, FS3/1, FS4/1, FS5/1, FSP/1 e FSN/1.

A Figura 4.9 mostra os filmes resultantes da deposição das soluções feitas no DINE. Estes filmes foram usados para todas as análises ópticas e morfológicas realizadas nesse trabalho.

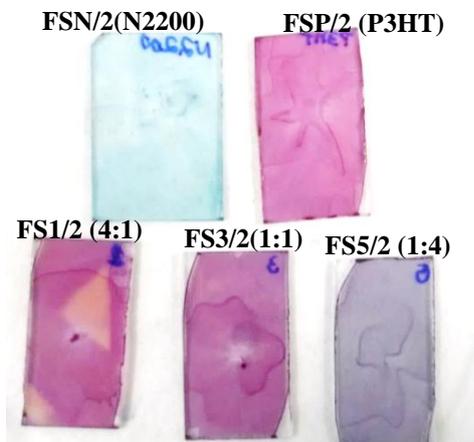


Figura 4.9 – Filmes depositados por *spin coater* do DINE: da esquerda para a direita, FSN/2, FSP/2, FS1/2, FS3/2 e FS5/2.

4.5 – PREPARAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

Nesta seção serão descritos os passos para a montagem dos dispositivos feitos no LDCI e no DINE.

No LDCI foram fabricados cinco tipos de dispositivos usando as soluções S1/1, S2/1, S3/1, S4/1 e S5/1 como a camada ativa. Para facilitar a identificação, esses

dispositivos receberam o nome das respectivas soluções usadas na camada ativa antecedido pela letra “D”; dessa forma, o dispositivo feito com a solução S1/1 é nomeado de DS1/1.

No DINE foram fabricados dez tipos de dispositivos usando as soluções SN/2, SP/2, S1/2, S3/2 e S5/2. Os cinco primeiros foram feitos depositando-se um filme de C60 com 10nm de espessura entre o filme da camada ativa e o eletrodo de alumínio. Os cinco últimos foram fabricados da mesma maneira, porém com um filme de 30nm de espessura de C60. Para nomeá-los, usou-se a mesma regra adotada para os primeiros dispositivos, porém com o valor da espessura da camada de C60 logo após o nome; por exemplo, o dispositivo feito com a solução S1/2 com camada de 10nm de C60 é nomeado de DS1/2/10.

4.5.1 – Primeira parte

Os dispositivos montados no LDCI foram fabricados com filmes ensanduichados sobre o substrato de FTO. A estrutura dos dispositivos mostrados na Figura 4.10, contém os filmes na seguinte ordem de deposição: FTO/PEDOT:PSS/Camada Ativa/Prata.

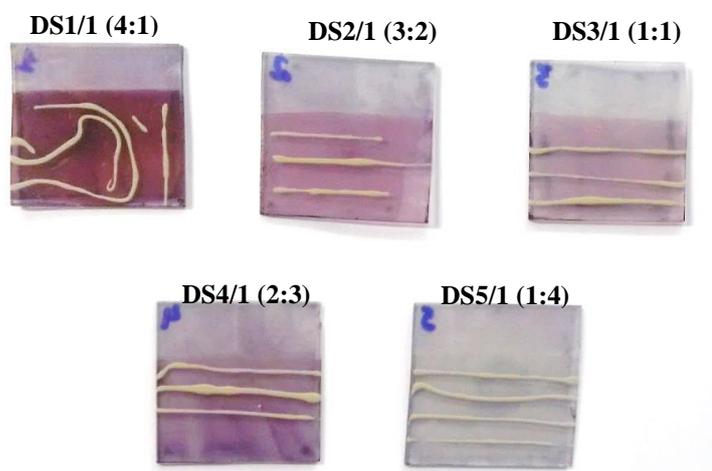


Figura 4.10 – Dispositivos feitos no LDCI: da esquerda para a direita, DS1/1, DS2/1, DS3/1, DS4/1 e DS5/1.

Para montar os dispositivos, os substratos de vidro com FTO foram colocados na estufa aquecida em 100°C durante dez minutos para evaporação total dos alcoóis usados na lavagem. Em seguida, antes da deposição do PEDOT:PSS, o substrato foi submetido a um banho ultrassônico por dez minutos em metanol para torná-lo hidrofílico [14]. Depois disso, foi feita a secagem do substrato com ar comprimido para retirar o excesso de metanol. O filme de PEDOT:PSS foi depositado pelo método de *spin coating* e no

momento da deposição, com a tampa do equipamento ainda aberta, foram depositados 80µL de solução no substrato espalhando até cobrir toda superfície. Em seguida, executou-se o programa para formação do filme fino. Posteriormente, o filme foi submetido a um tratamento térmico [14] durante 15 minutos a 100°C na estufa para imediatamente depois receber o filme polimérico dos semicondutores.

Para depositar o filme da camada ativa (soluções das misturas de P3HT e N2200) sobre o filme de PEDOT:PSS, foi usada uma máscara de fita veda roscas cobrindo uma parte do substrato conforme mostrado na Figura 4.11. Este espaço coberto é a área de um dos eletrodos do dispositivo, onde é feito o contato para as medidas elétricas.



Figura 4.11 – Esquema da máscara usada para delimitar a área de um dos eletrodos dos dispositivos feitos no LDCI.

O outro eletrodo, feito com a pasta de prata, foi depositado com espátula em cima da camada ativa em forma de linhas conforme foi mostrado na Figura 4.10. Nesse momento, não houve a preocupação com a área ativa do dispositivo. Como consequência disso, não foi possível obter o valor da área para realizar os cálculos de eficiência. Além disso, essa forma de montar o dispositivo foi pensada de forma que a luz fosse incidida sobre o eletrodo de prata, que não é transparente. Isso fez com que a eficiência e o funcionamento do dispositivo fossem completamente comprometidos.

4.5.2 – Segunda parte

Nesta segunda parte, a montagem da célula solar segue os procedimentos realizados no DINE. O substrato de vidro com filme de FTO usado para montagem do dispositivo apresenta-se conforme o desenho mostrado na Figura 4.12.



Figura 4.12 – Substrato usado para fabricação dos dispositivos no DINE.

Assim como no LDCI, primeiro passo após a limpeza do substrato foi o banho ultrassônico em metanol para torná-lo hidrofílico [14]. O PEDOT:PSS foi depositado sobre todo o substrato seguindo os mesmos passos realizados no LDCI. Em seguida, foi usada uma haste flexível com pontas de algodão umedecido com água deionizada para remover algumas partes do filme de PEDOT:PSS. Conforme o esquema mostrado na Figura 4.13, o filme de PEDOT:PSS formado sobre a parte de vidro do substrato foi removido deixando-se uma borda bem pequena próxima ao limite do filme do FTO. No lado do substrato onde tem o filme de FTO, metade do filme de PEDOT:PSS foi removido. A parte com o filme de FTO exposto é a área de um dos eletrodos do dispositivo e é usada para fazer o contato nas medidas elétricas. Em seguida foi realizado o tratamento térmico do filme de PEDOT:PSS a 100°C em estufa com vácuo durante 15 minutos.

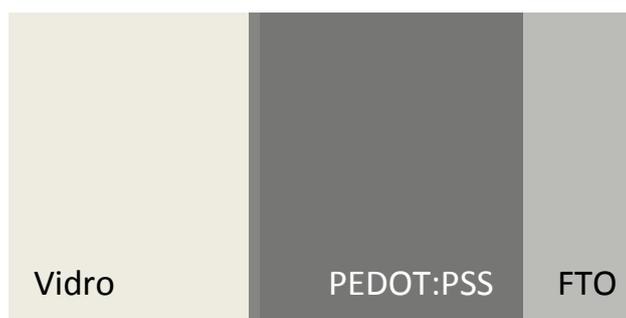


Figura 4.13 – Esquema de como delimitar a área do filme de PEDOT:PSS nos dispositivos.

Depois do tratamento térmico, após o resfriamento do substrato, foi depositado o filme da camada ativa com o *spin coater* (soluções das misturas de P3HT e N2200, em roxo na Figura 4.14). Da mesma forma que foi feito com o filme de PEDOT:PSS, uma haste flexível com pontas de algodão umedecido com o mesmo solvente da solução depositada (clorofórmio) foi usada para delimitar o filme formado (Figura 4.14). No lado esquerdo do substrato, onde se formou o filme sobre o vidro, foi removida uma parte de

maneira que pôde ser realizada a medida da espessura da camada ativa (como indicado na Figura 4.14). No lado direito do substrato, foi retirado todo o filme da camada ativa que se formou sobre o filme do FTO e uma pequena faixa sobre o filme do PEDOT:PSS (lado direito da Figura 4.14).

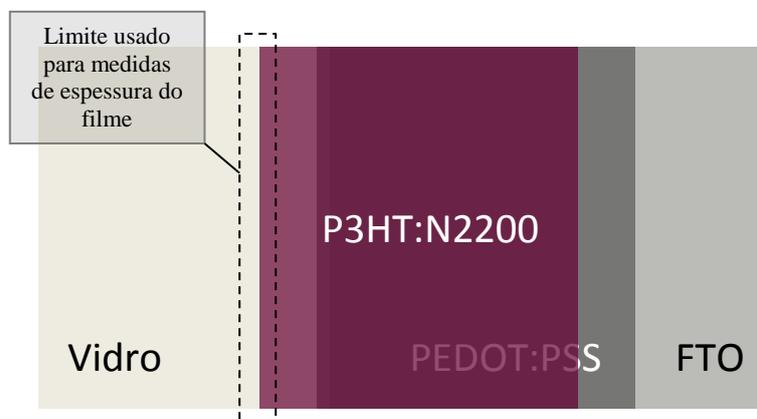


Figura 4.14 – Esquema de como delimitar a área do filme da camada ativa nos dispositivos.

O seguinte passo da montagem é muito importante, pois nele define-se a dimensão de uma das arestas da área ativa do dispositivo. Para isso, foi feita uma máscara com fita veda rosca envolvendo todo o lado do substrato onde tem o FTO exposto. Nesse momento, é importante observar se a máscara está cobrindo todo o filme de FTO para evitar que haja curto circuito entre os dois eletrodos no momento da caracterização elétrica. Na Figura 4.15, as chaves indicam a dimensão de uma das arestas do dispositivo. Valores ideais estão entre 1mm e 2mm, porém não é obrigatório [14]. O que define a outra aresta é a forma como será depositado o último eletrodo.

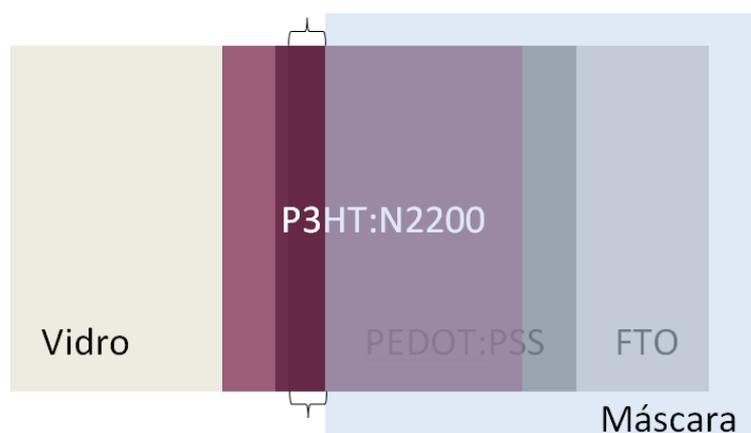


Figura 4.15 – Esquema de como cobrir o eletrodo de FTO e delimitar uma das arestas do dispositivo com a máscara de fita veda rosca. As chaves na figura indicam a dimensão de uma das arestas do dispositivo.

A segunda máscara, em cor preta na Figura 4.16, define a outra aresta do dispositivo. Com os dois valores das arestas, é possível obter o valor da área ativa do dispositivo. Os filmes de C60 e do alumínio foram depositados usando o método de evaporação térmica. Os retângulos tracejados em branco (Figura 4.16) indicam a área ativa da célula solar. Essa área é onde todas as camadas se sobrepõem, formando a estrutura FTO/PEDOT:PSS/Camada Ativa/C60/Alumínio. Cada um desses retângulos é um dispositivo. A máscara usada no DINE é uma placa de metal estriada que deixa exposta apenas algumas áreas do dispositivo (Figura 4.17). Essa máscara é bem específica para o uso na evaporadora do laboratório.



Figura 4.16 – Esquema de como delimitar a dimensão das outras arestas do dispositivo com a máscara específica. As chaves em cor branca na figura indicam a dimensão dessas segundas arestas do dispositivo.



Figura 4.17 – Máscara usada na evaporadora do laboratório do DINE que deixa exposta apenas algumas áreas do dispositivo.

A Figura 4.18 mostra a perspectiva em 3D do dispositivo no substrato e a respectiva área ativa. Como são várias estrias na máscara em preto (Figura 4.16), cada uma resulta em um dispositivo. A Figura 4.18 mostra apenas um dos dispositivos, mas tomando como exemplo a Figura 4.16, seriam cinco dispositivos em um mesmo substrato. No momento da caracterização elétrica, o contato com a parte do FTO é um eletrodo comum a todos os dispositivos, no entanto, cada dispositivo é diferenciado pelo contato de alumínio.

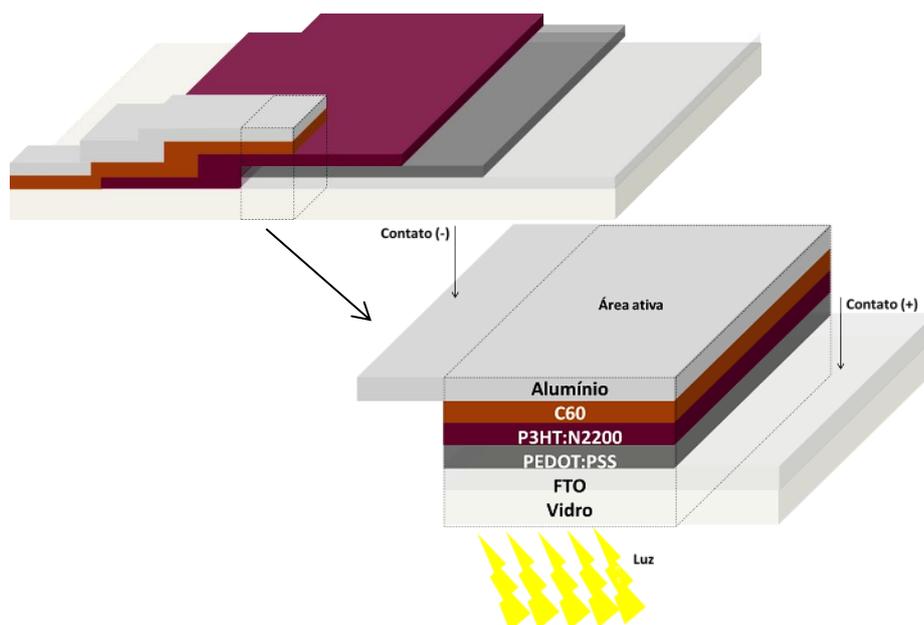


Figura 4.18 – Perspectiva 3D de um dispositivo no substrato indicando área ativa.

Os dispositivos DSN/2/10, DSP/2/10, DS1/2/10, DS3/2/10 e DS5/2/10 feitos com o filme de C60 apenas com 10nm de espessura são mostrados na Figura 4.19.

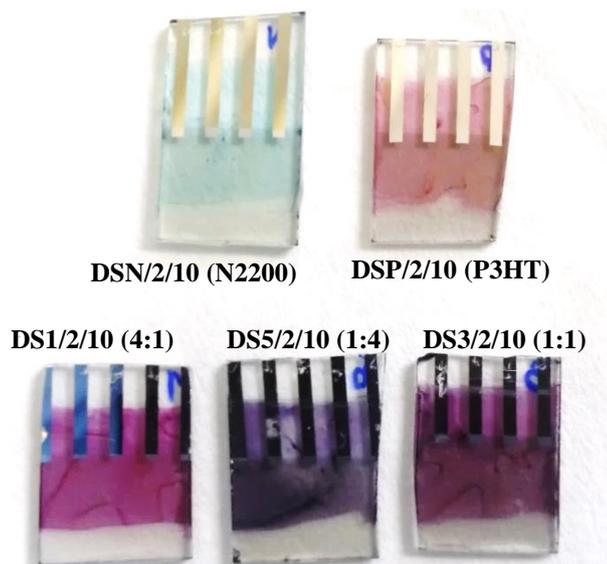


Figura 4.19 – Dispositivos feitos no DINE com 10nm de C60.

Os dispositivos DSN/2/30, DSP/2/30, DS1/2/30, DS3/2/30 e DS5/2/30 feitos com o filme de C60 com 30nm de espessura são mostrados na Figura 4.20.

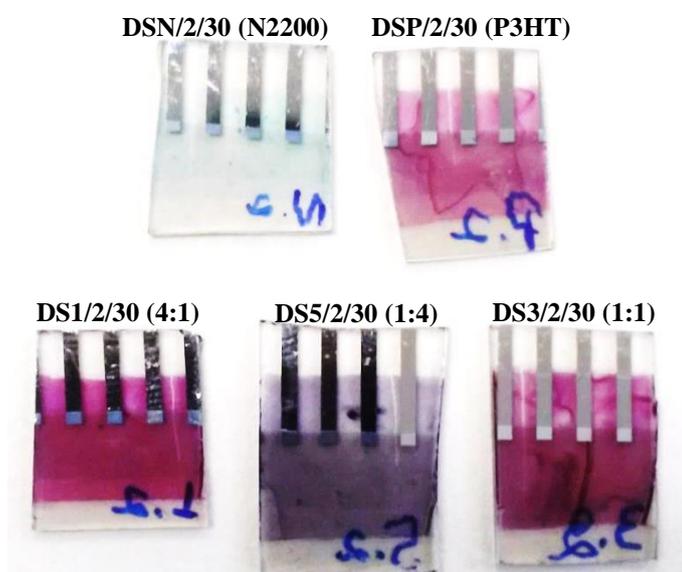


Figura 4.20 – Dispositivos feitos no DINE com 30nm de C60.

Ao observar as figuras Figura 4.19 e Figura 4.20, é possível notar que cada substrato tem quatro ou cinco dispositivos. No entanto, observando-se o valor da corrente de curto circuito (I_{SC}) no momento da medida com iluminação, é escolhido apenas um dispositivo em cada substrato. Deste modo, as medidas de IPCE e a caracterização elétrica no escuro foram realizadas somente no dispositivo que apresentou o maior valor de I_{SC} .

Capítulo 5

***RESULTADOS E
DISCUSSÃO***

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – MEDIDAS DE ESPESSURA

As medidas de espessura dos filmes depositados no LDCI e no DINE estão resumidas na Tabela 5.1. Os valores de espessura para filmes finos de apenas um polímero devem ser de no máximo 50nm de espessura e de misturas com dois polímeros até 100nm de espessura. Como visto na Tabela 5.1, os valores medidos estão próximos aos usuais. Como foram usadas as mesmas soluções para depositar a camada ativa dos dispositivos, os resultados de espessura da camada ativa dos dispositivos foram semelhantes (mensuradas na região indicada na Figura 4.14). Estes valores serão mostrados juntamente com as características elétricas nas últimas seções.

Tabela 5.1 – Espessura dos filmes depositados sobre substrato de vidro.

Filme	Espessura (nm)	
	LDCI	DINE
FSP (P3HT)	28	50
FSN (N2200)	36	48
FS1 (4:1)	120	81
FS2 (3:2)	89	-
FS3 (1:1)	53	72
FS4 (2:3)	75	-
FS5 (1:4)	52	89

5.2 – MEDIDAS DE ABSORÇÃO

A caracterização óptica previamente realizada dos filmes de P3HT e N2200 em substrato de vidro permitiu observar o grande potencial da utilização dos dois materiais como uma mistura polimérica para uso como camada ativa de dispositivos fotovoltaicos. A caracterização foi realizada na faixa de comprimento de onda entre 350nm até 850nm, a fim de observar a absorção dos materiais no espectro de luz visível e infravermelho próximo, onde há uma alta intensidade da radiação solar [23].

5.2.1 – Primeira parte

Na primeira parte, foram realizadas medidas também das soluções separadas de P3HT e de N2200, bem como das misturas dos dois polímeros. Na Figura 5.1(a) observa-se uma banda de absorção entre 350 e 550nm, com pico máximo de intensidade em

aproximadamente 445nm da solução do P3HT. Este pico está relacionado principalmente a estados intracadeia de cadeias individuais [50]. Na Figura 5.1(b), observa-se o espectro de absorção da solução de N2200, no qual é possível notar duas bandas distintas: uma entre 350nm e 465nm, com pico em 377nm e outra variando de 477nm a acima de 850nm com pico em 668nm. Ambos picos são atribuídos às transições π - π^* [19].

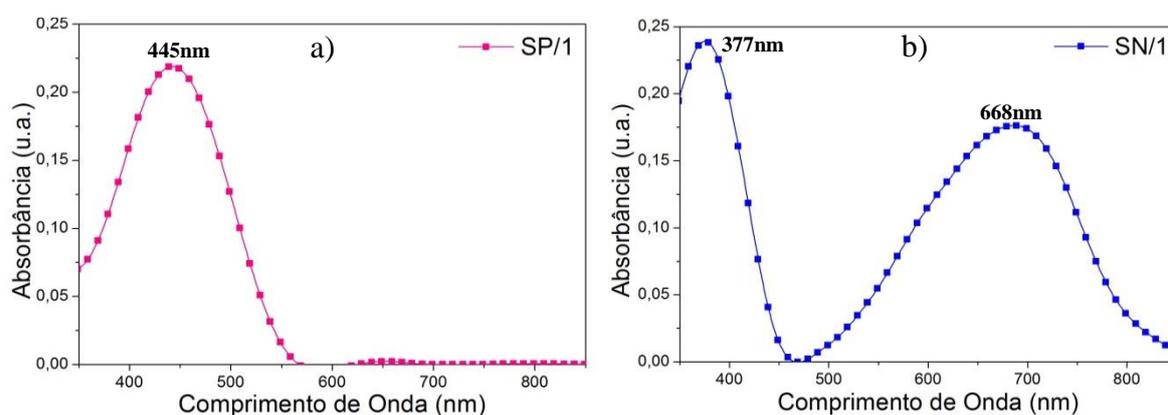


Figura 5.1 – Espectro de absorção da solução de (a) SP/1 e (b) SN/1 preparadas no LDCI.

A Figura 5.2 exibe os espectros de absorção dos filmes de P3HT e N2200 depositados sobre substrato de vidro. Na Figura 5.2(a), observa-se uma banda de absorção do P3HT entre 350 e 670nm, com pico em aproximadamente 560nm relacionado às transições características devido à delocalização do éxciton nas intercadeias [50]. O ombro em 600nm é atribuído à maior ordenação da fase do P3HT em forma de filme fino [16]. A Figura 5.2(b) mostra o espectro de absorção do filme de N2200 onde são observadas as mesmas duas bandas que aparecem nas soluções: uma entre 350nm e 465nm, porém, com pico em 397nm e a outra entre 477nm e acima de 850nm com pico em 703nm [19,21].

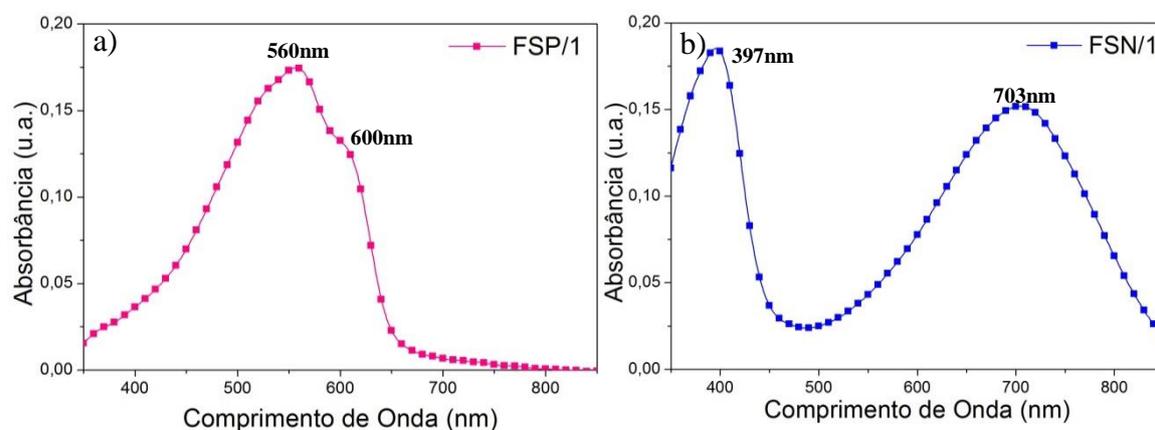


Figura 5.2 – Espectro de absorção dos filmes (a) FSP/1 (P3HT) e (b) FN/1 (N2200) feitos no LDCI.

A Figura 5.3 mostra a comparação dos espectros de absorção dos filmes de P3HT (Figura 5.3(a)) e N2200 (Figura 5.3(b)) com o espectro das respectivas soluções. Nela é possível ver o deslocamento do espectro dos filmes em relação ao espectro da solução. O deslocamento do espectro do filme o P3HT (Figura 5.3(a)) também é justificado pela maior ordenação das fases no momento da deposição do filme [16]. O pequeno deslocamento visto na figura 5.3(b) se deve à formação de agregados [19].

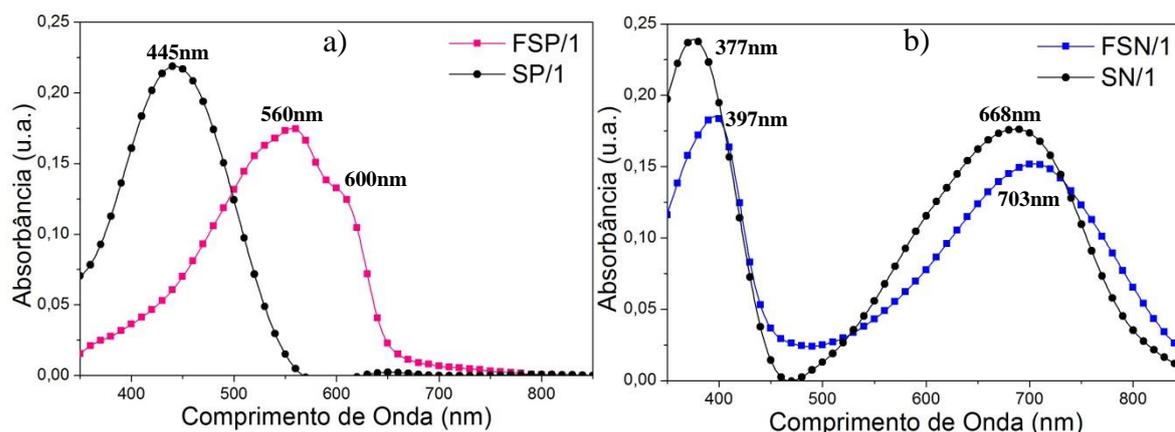


Figura 5.3 – Comparação dos espectros de absorção do (a) filme FSP/1 e solução SP/1 (P3HT) e do (b) filme FSN/1 e solução SN/1 (N2200).

A Figura 5.4 mostra os espectros de absorção dos filmes de P3HT e N2200 em um mesmo gráfico. Nele pode-se observar que as bandas se encaixam em três picos máximos referentes a cada polímero, sendo uma das justificativas para a escolha desses dois polímeros.

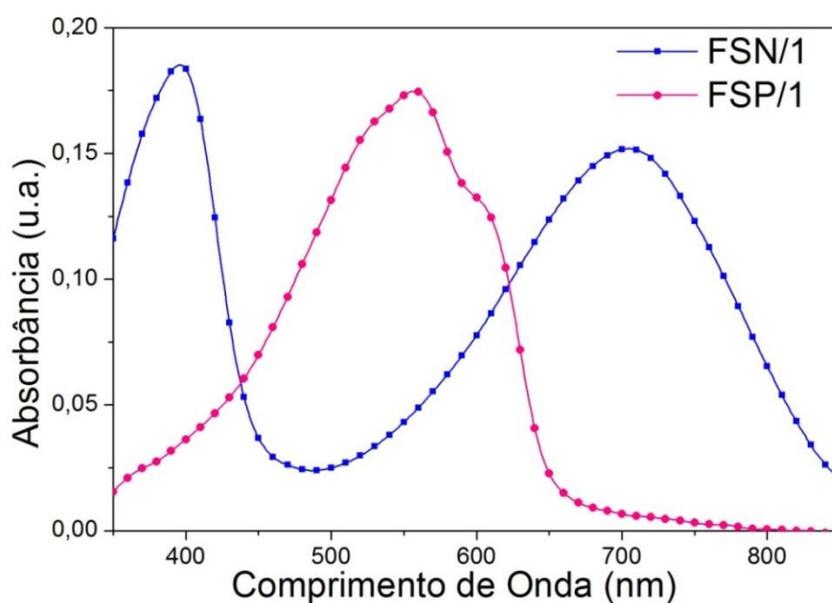


Figura 5.4 – Espectro de absorção dos filmes de P3HT e N2200 juntos.

A Figura 5.5 exibe as cubetas de quartzo usadas para caracterizar as soluções de P3HT:N2200. Nela é possível ver a coloração de cada solução, que é alterada conforme a proporção dos polímeros.

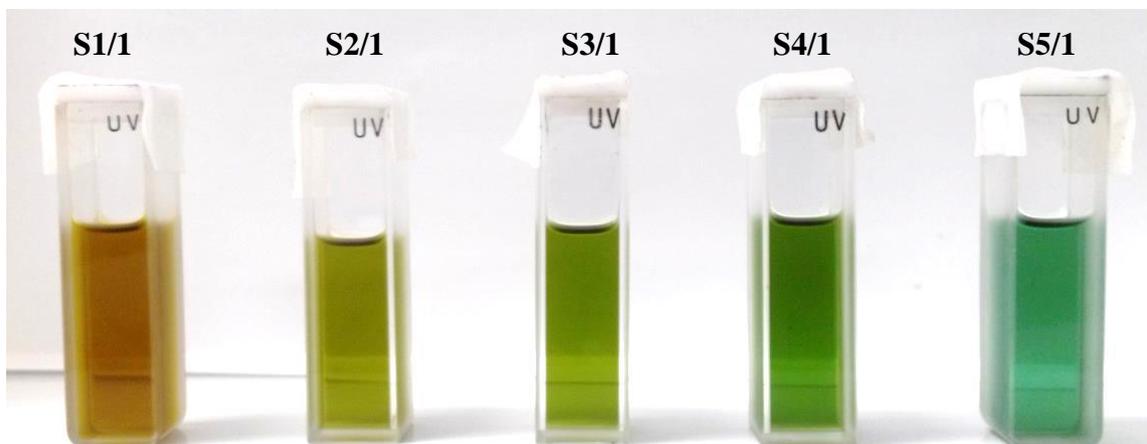


Figura 5.5 – Coloração das soluções P3HT:N2200 preparadas no LDCI vistas nas cubetas usadas para realizar as medidas de absorção.

A Figura 5.6 mostra os espectros das soluções S1/1, S2/1, S3/1, S4/1 e S5/1. Nela as bandas de absorção e os respectivos picos máximos observados nas soluções de P3HT e N2200 são semelhantes, criando uma ampla faixa de absorção entre 350 e 850nm.

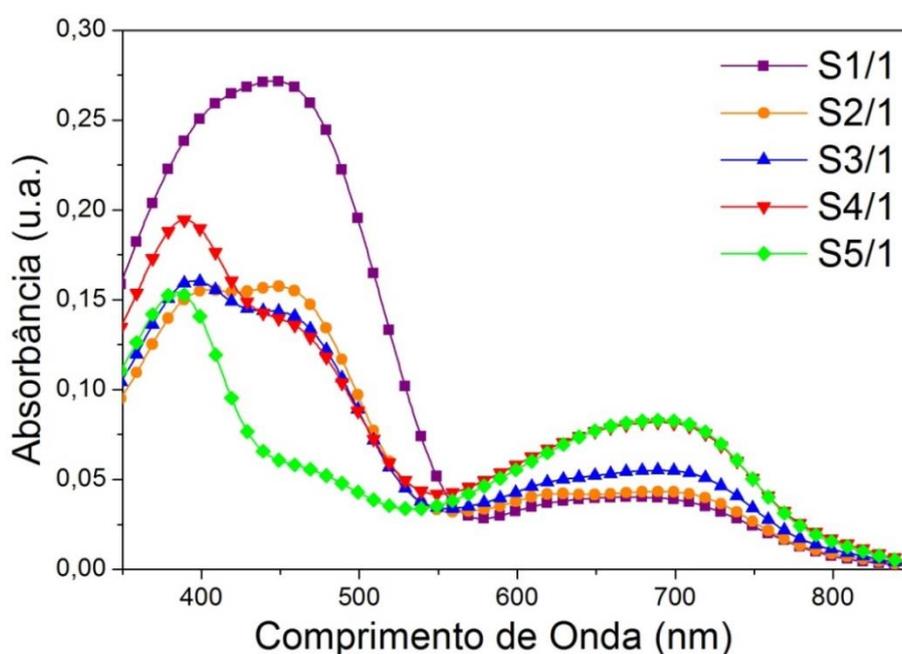


Figura 5.6 – Espectro de absorção das soluções P3HT:N2200 preparadas no LDCI (S1/1, S2/1, S3/1, S4/1 e S5/1).

A Figura 5.7 mostra os espectros das soluções separadas de P3HT e N2200 juntamente com o espectro da solução da mistura de proporção 1:1, comprovando a criação da ampla faixa de absorção entre 350 e 850nm resultante da absorção dos dois polímeros.

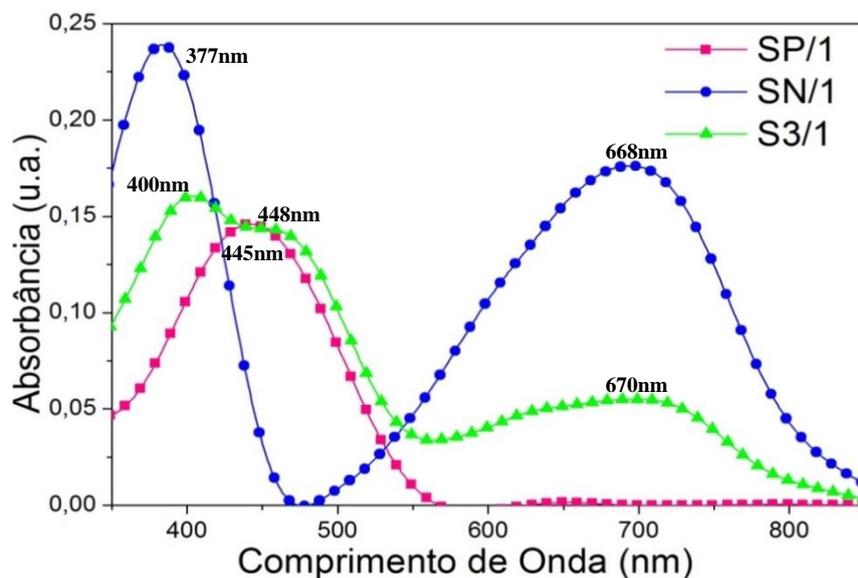


Figura 5.7 – Espectro de absorção das soluções do P3HT (SP/1), N2200 (SN/1) e solução S3/1 (1:1) preparadas no LDCI.

A

Figura 5.8 mostra os espectros dos filmes resultantes da deposição das soluções das misturas de P3HT e N2200, feitas no LDCI. É possível observar que a grande faixa vista nos espectros das soluções permanece quando a mistura está em forma de filme e a intensidade dos picos varia de acordo com a proporção de cada polímeros na mistura.

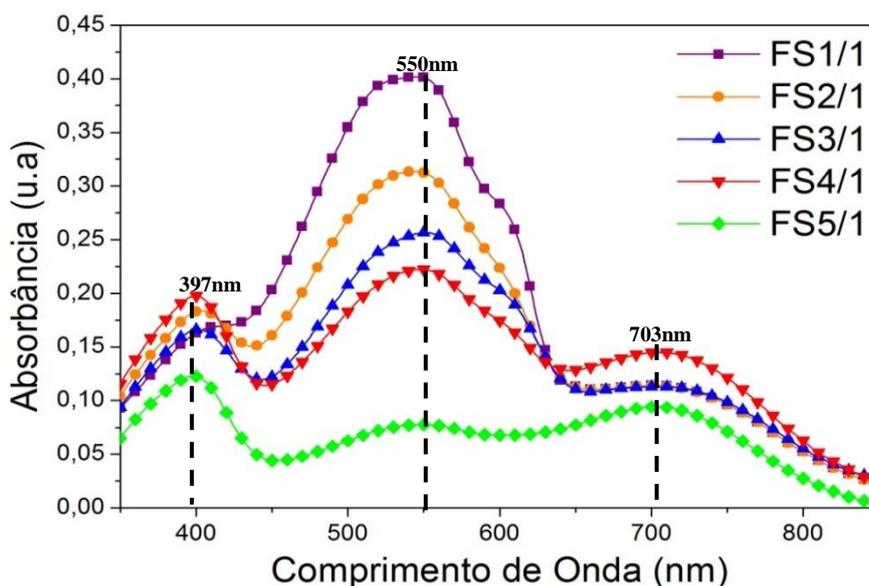


Figura 5.8 – Espectro de absorção dos filmes depositados usando as soluções P3HT:N2200 preparadas no LDCI (FS1/1, FS2/1, FS3/1, FS4/1 e FS5/1).

A Figura 5.9 mostra a comparação dos espectros de absorção do filme de com proporção de 1:1 (FS3/1) com sua respectiva solução (S3/1). Também é possível ver o deslocamento do espectro do filme em relação ao espectro da solução, é maior para o pico referente ao P3HT.

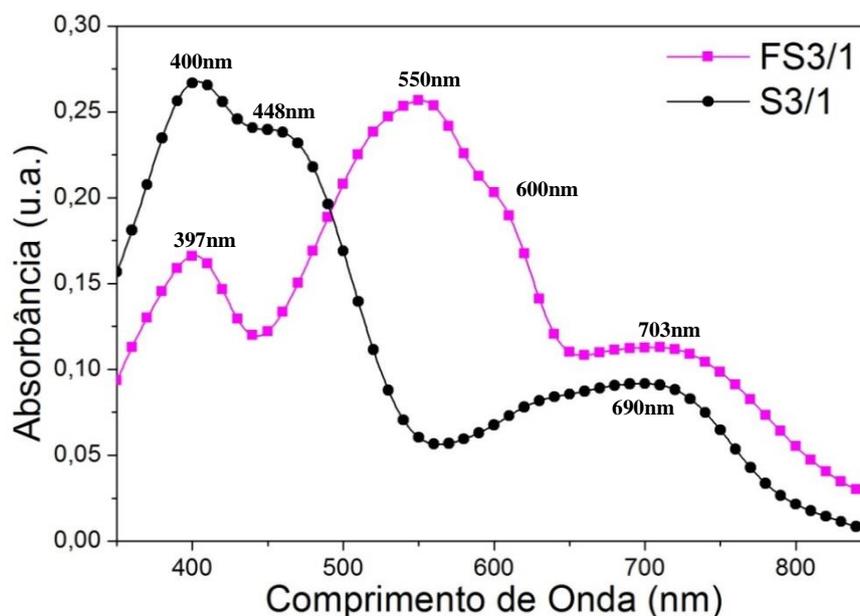


Figura 5.9 – Comparação do espectro de absorção da solução S3/1 com o espectro do filme FS3/1 (1:1).

5.2.2 – Segunda parte

Na segunda parte, realizada no DINE, não foram feitas medidas de absorção das soluções dos polímeros. As medidas de absorção foram realizadas apenas para serem usadas como comparativo das que foram feitas no LDCI. As diferenças de intensidade de absorção e também pequenos deslocamentos notados nos espectros podem ser justificados devido à alteração da concentração das soluções, resultando assim, em filmes mais ou menos espessos do que os primeiros feitos no LDCI.

Na Figura 5.10(a) são mostrados os espectros de absorção dos filmes de P3HT. É possível ver uma grande diferença na intensidade de absorção, porém com picos nos mesmos comprimentos de onda (560nm). A intensidade da absorção do filme feito no DINE é maior devido à solução feita com concentração maior (5mg/mL). A solução feita no LDCI foi feita com concentração de 1,35mg/mL.

Na Figura 5.10(b) são mostrados os espectros de absorção dos filmes de N2200. Não houve uma grande diferença na intensidade de absorção entre os dois filmes. No entanto, o filme feito no DINE (concentração 3mg/mL) apresentou uma intensidade um pouco maior do que o que foi feito no LDCI (0,75mg/mL).

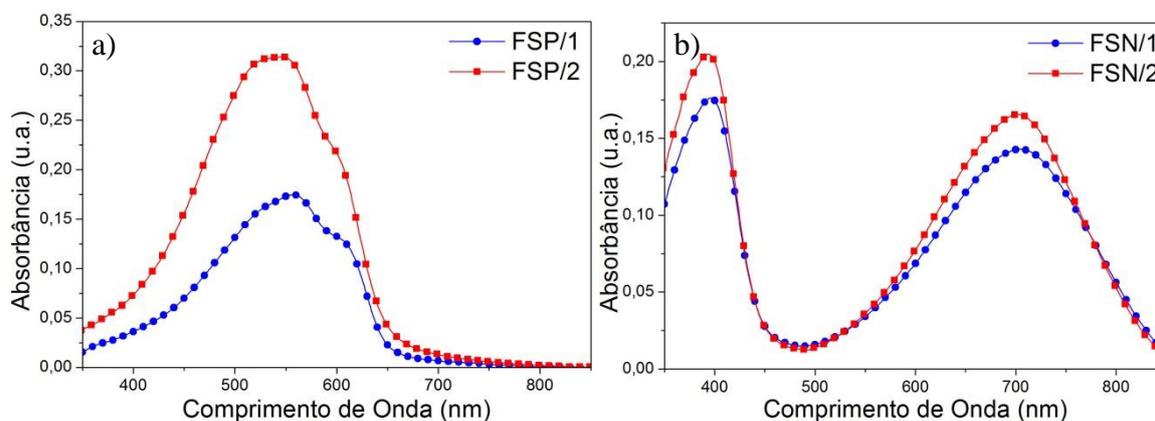


Figura 5.10 – Comparação dos espectros de absorção entre os filmes de P3HT e N2200 feitos no LDCI com os que foram feitos no DINE. (a) Comparação entre os filmes FSP/1 com FSP/2; (b) Comparação entre os filmes FSN/1 com FSN/2.

Na Figura 5.11 são mostrados os espectros de absorção dos filmes da blenda de P3HT e N2200 resultantes da deposição da solução com proporção 4:1. Também não houve muita diferença na intensidade de absorção entre os dois filmes, tendo maior intensidade o filme resultante da solução feita no LDCI (13,75mg/mL) com concentração maior que a preparada no DINE (11mg/mL).

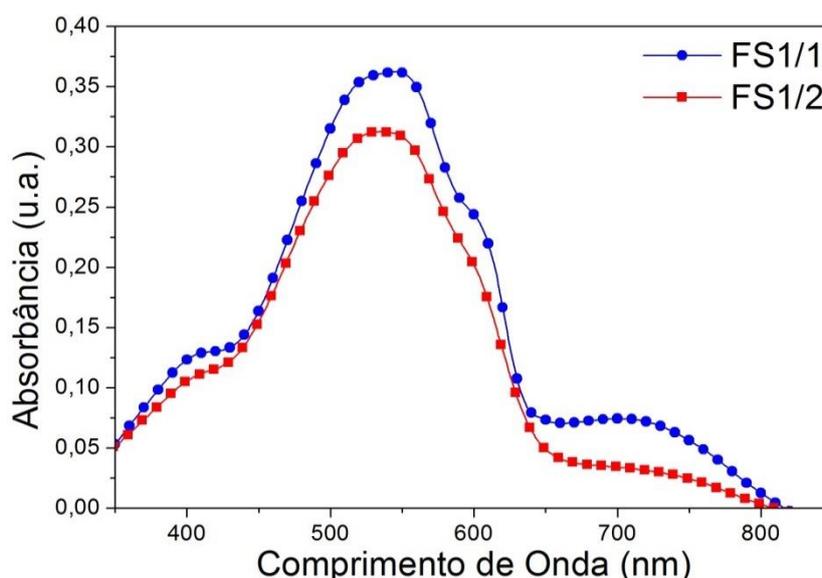


Figura 5.11 – Comparação do espectro de absorção dos filmes FS1/1 e FS1/2 (4:1).

Na Figura 5.12 são mostrados os espectros de absorção dos filmes da blenda de P3HT e N2200 resultantes da deposição da solução com proporção 1:1. Mais uma vez os espectros foram semelhantes, contudo, o filme da solução feita no LDCI apresentou um deslocamento no pico relacionado ao P3HT.

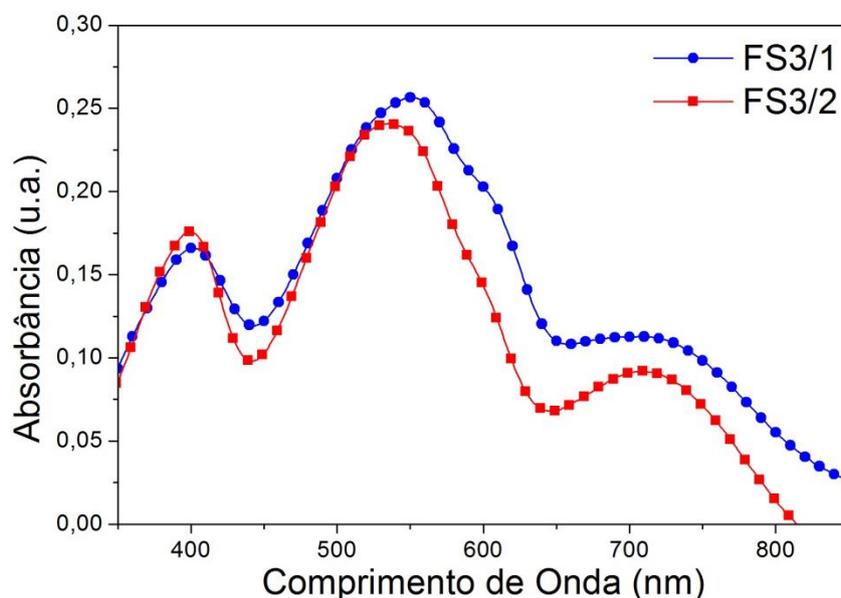


Figura 5.12 – Comparação do espectro de absorção dos filmes FS3/1 e FS3/2 (1:1).

Por fim, a Figura 5.13 mostra o espectro de absorção dos filmes da blenda de P3HT e N2200 resultantes da deposição da solução com proporção 1:4. O filme feito no DINE teve intensidade de absorção maior devido a maior concentração da solução (11 mg/mL).

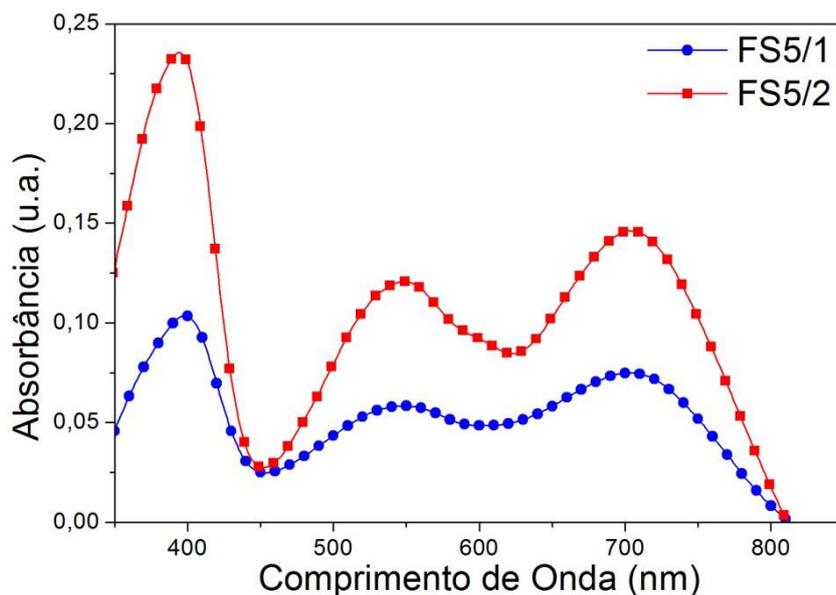


Figura 5.13 – Comparação do espectro de absorção dos filmes FS5/1 e FS5/2 (1:4).

5.3 – MEDIDAS DE FOTOLUMINESCÊNCIA

Os estudos de fotoluminescência foram realizados apenas nos filmes feitos no DINE. Em todos os filmes, a abertura para incidência do feixe de luz do equipamento na amostra foi de 5nm. Para o filme de P3HT no substrato de vidro (FSP/2), foi excitado o pico em 545nm e a emissão foi monitorada entre 575nm e 800nm. O filme de N2200 (FSN/2) teve excitação apenas no pico máximo da segunda banda de absorção, em 700nm, e a emissão foi monitorada entre 750nm e 900nm. No filme com proporção 4:1 (FS1/2), foram excitados os picos máximos em 535nm e 709nm, com monitoramento da emissão variando entre os comprimentos de onda de 575nm-800nm e 760nm-900nm, respectivamente. Os mesmos valores e configurações foram utilizados para a análise do filme com proporção 1:1 (FS3/2). Já no filme com proporção 1:4 (FS5/2), foram excitados os picos máximos de absorção em 545nm e 703nm e a emissão foi observada nos comprimentos de onda variando de 590nm-800nm e 750nm-900nm, respectivamente.

O filme de P3HT apresentou emissão numa faixa de 600 até 800nm com pico máximo em 653nm (Figura 5.14). A fotoluminescência do P3HT em filme já foi relatada entre os comprimentos de onda de 650 e 720nm [46] e entre 550 e 750nm [47].

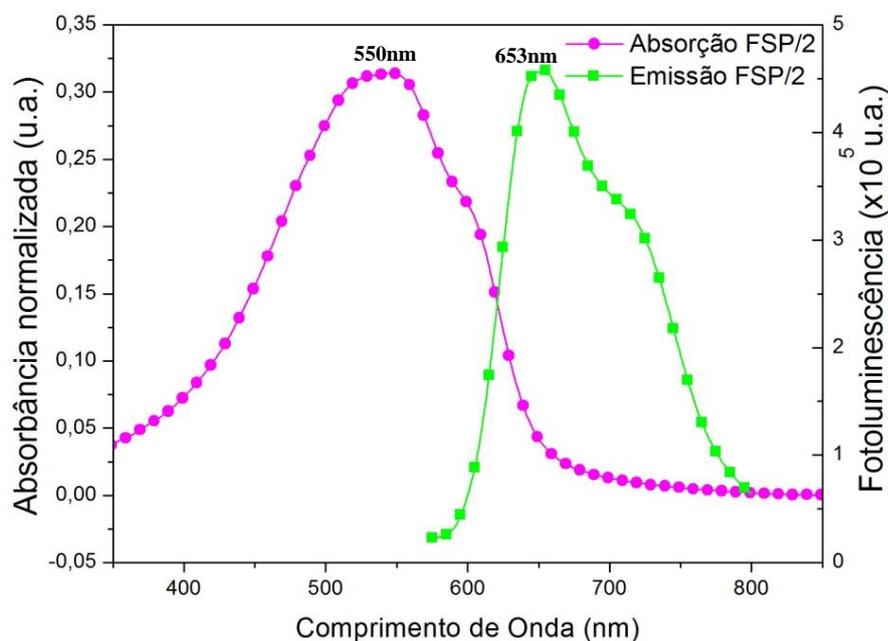


Figura 5.14 – Espectros de absorção e emissão do filme de P3HT.

O filme de N2200, FSN/2, teve emissão na faixa de 760 e 850nm com pico em 825nm (Figura 5.15). A fotoluminescência do N2200 já foi relatada na faixa de 750 a 1000nm [51].

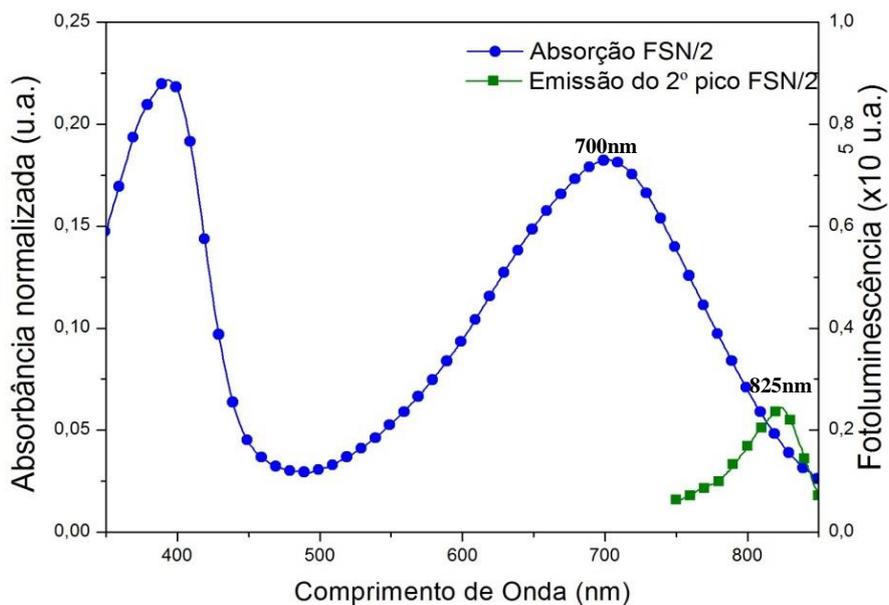


Figura 5.15 – Espectros de absorção e emissão do filme de N2200.

Os resultados de fotoluminescência para o P3HT e N2200 não são necessariamente iguais aos relatados na literatura porque as condições das análises são diferentes das que foram usadas neste trabalho.

No filme FS1/2, com espectros mostrados na Figura 5.16, fazendo a excitação no pico 535nm, observou-se a emissão com um pico máximo em 643nm e fazendo a excitação do pico em 709nm resultou em uma emissão com dois picos: um em 765nm e outro em 825nm. Nesta amostra, a intensidade do primeiro pico monitorado foi bem maior que as dos dois picos da segunda excitação.

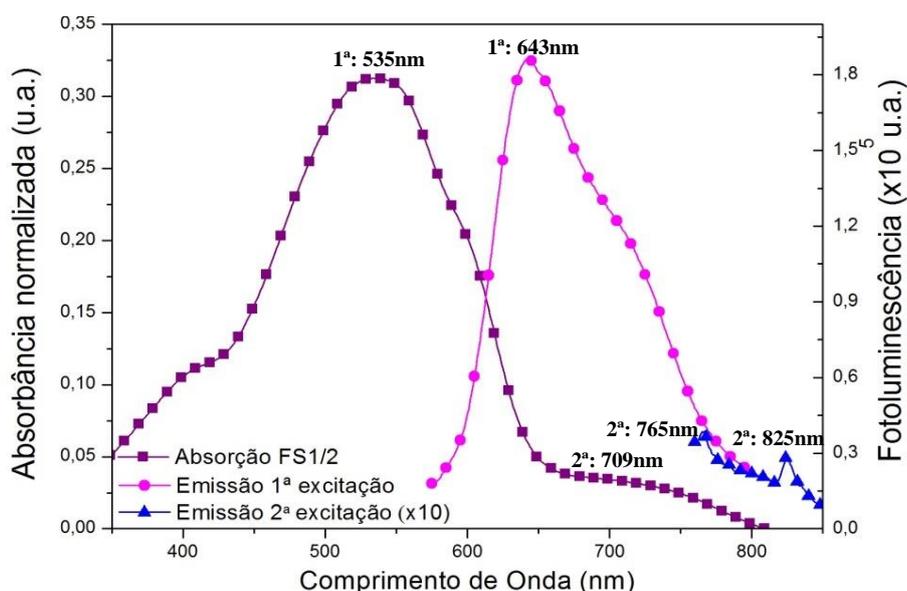


Figura 5.16 – Espectros de absorção e emissão do filme de P3HT:N2200 com proporção de 4:1 (FS1/2).

No filme FS3/2 (Figura 5.17) a excitação do pico em 535nm resultou em uma emissão com pico máximo em 637nm, e a excitação do segundo pico resultou na emissão dos picos máximos em 765nm e outro em 825nm. Neste filme, as emissões do pico excitado em 709nm foram um pouco mais intensas das que foram observadas na emissão do filme FS1/2 (Figura 5.16).

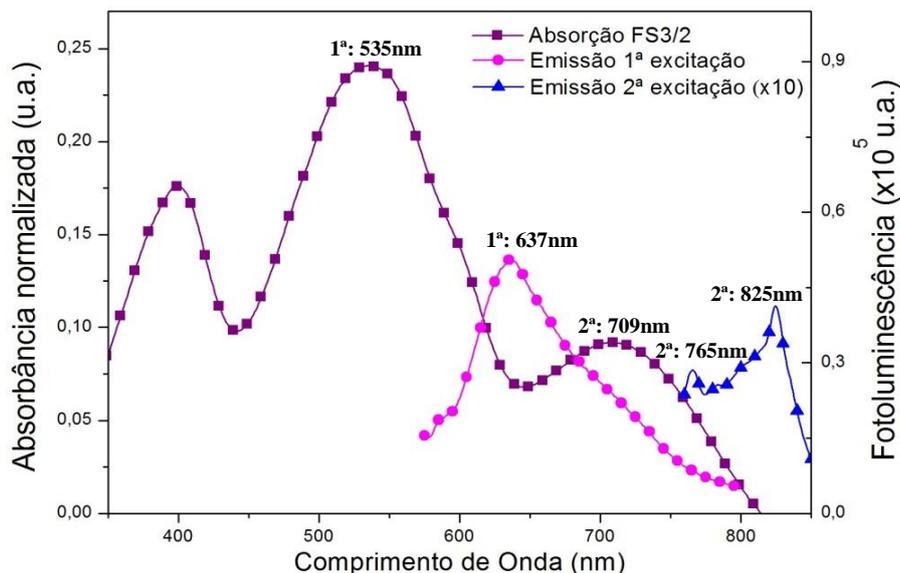


Figura 5.17 – Espectros de absorção e emissão do filme de P3HT:N2200 com proporção de 1:1 (FS3/2).

No último filme, mostrado na Figura 5.18, com a excitação do primeiro pico foi possível observar uma emissão com pico máximo em 637nm e na segunda excitação observou-se um pico intenso em 825nm.

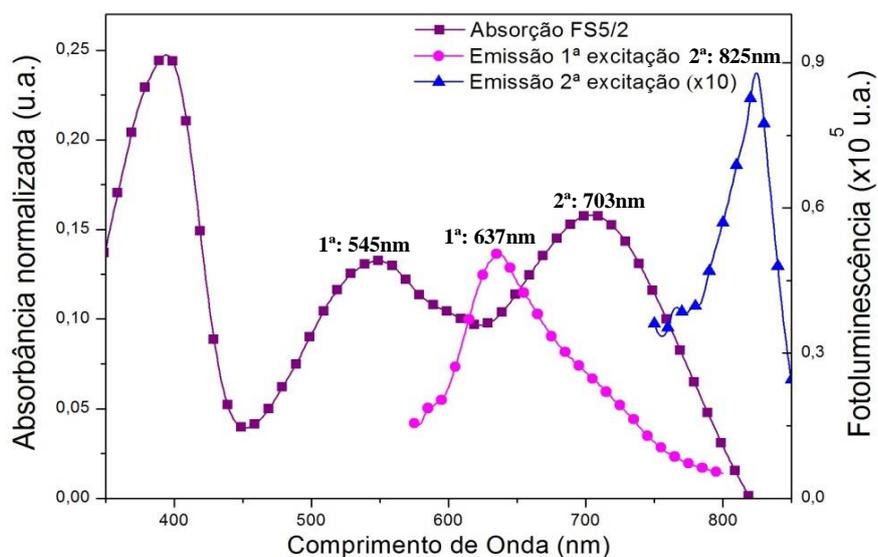


Figura 5.18 – Espectros de absorção e emissão do filme de P3HT:N2200 com proporção de 1:4 (FS5/2).

Como é possível observar na Figura 5.16, Figura 5.17 e Figura 5.18, os picos de emissão das excitações correspondentes ao segundo pico do N2200 (700nm, 703nm e 709nm) têm os valores de intensidade multiplicados por dez para que seja possível fazer a comparação com o pico excitado correspondente ao P3HT (535nm e 545nm). Ainda assim, é possível observar que a intensidade da emissão do P3HT é bem maior que a do N2200.

A análise de fotoluminescência permitiu observar uma característica importante da blenda dos dois polímeros: o P3HT emite no intervalo de comprimento de onda no qual ocorre a segunda faixa de absorção do N2200. Assim, além da absorção pela energia luminosa, o N2200 poderá absorver a energia emitida pela recombinação de alguns éxcitons do P3HT.

5.4 – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

As imagens de superfície feitas com microscopia de força atômica (AFM) foram obtidas com áreas de varredura da amostra de $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$. Na primeira parte, feita nos filmes do LDCI, a análise das amostras foi realizada no modo contato. Já na segunda parte, nos filmes depositados no DINE, foi realizada a varredura no modo *tapping*.

Os valores de R_a e R_{ms} obtidos pelo *software* permitem classificar estatisticamente uma superfície com maior ou menor rugosidade. A rugosidade é definida como a razão entre a altura dos picos e vales sobre a superfície da amostra, sendo considerada suave (ou lisa) se os valores de R_a e R_{ms} forem similares. A superfície é considerada rugosa quando valor de R_a for menor que o de R_{ms} [6]. Esses parâmetros de suavidade e rugosidade são importantes porque permitem conhecer o desempenho eletrônico dos filmes e assimilar ao transporte e injeção de cargas, que podem ser facilitados ou dificultados dependendo das características do filme [9].

5.4.1 – Primeira parte

A Figura 5.19 exhibe a morfologia da superfície do substrato de vidro, do filme de P3HT e do filme de N2200, respectivamente. Na Figura 5.19(a), é possível notar a morfologia típica de uma superfície de vidro, com picos por toda a região analisada. A Figura 5.19(b) mostra a morfologia do filme de P3HT. Da mesma forma que acontece no vidro, o filme apresenta muitos picos pela superfície. A Figura 5.19(c) mostra a superfície do filme de N2200, que também apresentou os mesmos picos se assemelhando à superfície

do vidro. Isso pode ser atribuído á baixa espessura desses filmes. Em termos de rugosidade, o filme de N2200 se mostrou mais liso quando comparado ao do P3HT.

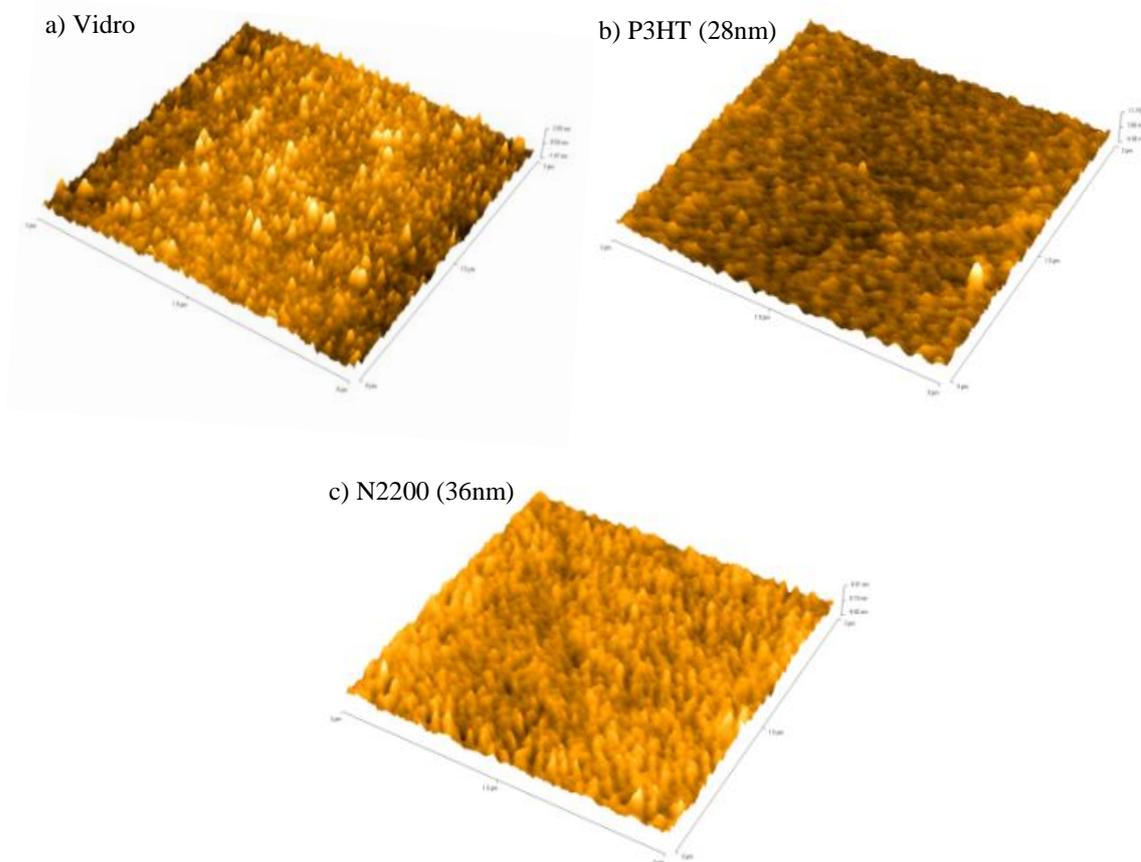


Figura 5.19 – Imagens de AFM em modo contato da superfície do (a) substrato de vidro puro, (b) filme FSP/1 (P3HT), (c) filme FSN/1 (N2200) feitos no LDCI.

Na Figura 5.20 são exibidas as morfologias dos filmes das misturas do P3HT:N2200 em diferentes proporções. A Figura 5.20(a) mostra o filme da mistura de proporção de 4:1. Nela é possível observar uma superfície lisa com a presença de furos (vales) por toda a área analisada. Na Figura 5.20(b), é mostrada a superfície do filme de proporção 3:2 de P3HT:N2200, apresentando uma superfície com a presença de varios picos semelhante ao que acontece na superfície do vidro. Também é possível observar pequenas regiões com vales, porém bem sutis. A Figura 5.20(c) mostra a morfologia do filme de proporção 1:1, com a presença dos mesmo furos vistos no filme de 4:1. Contudo, este filme apresentou uma maior rugosidade que o filme 4:1. A Figura 5.20(d) mostra a superfície do filme de proporção 2:3 que assim como os filmes 4:1 e 1:1, apresentou os mesmos furos. Neste filme, dentro do maior furo pôde-se observar a presença de alguns pequenos glóbulos. Por fim, a Figura 5.20(e) mostra a superfície do filme de proporção

1:4. Mais uma vez é possível observar a presença dos furos por toda a área. A análise das imagens das morfologias desses filmes permite concluir uma semelhança entre as diferentes proporções, com exceção do filme de 3:2 que não tem os furos mais perceptíveis.

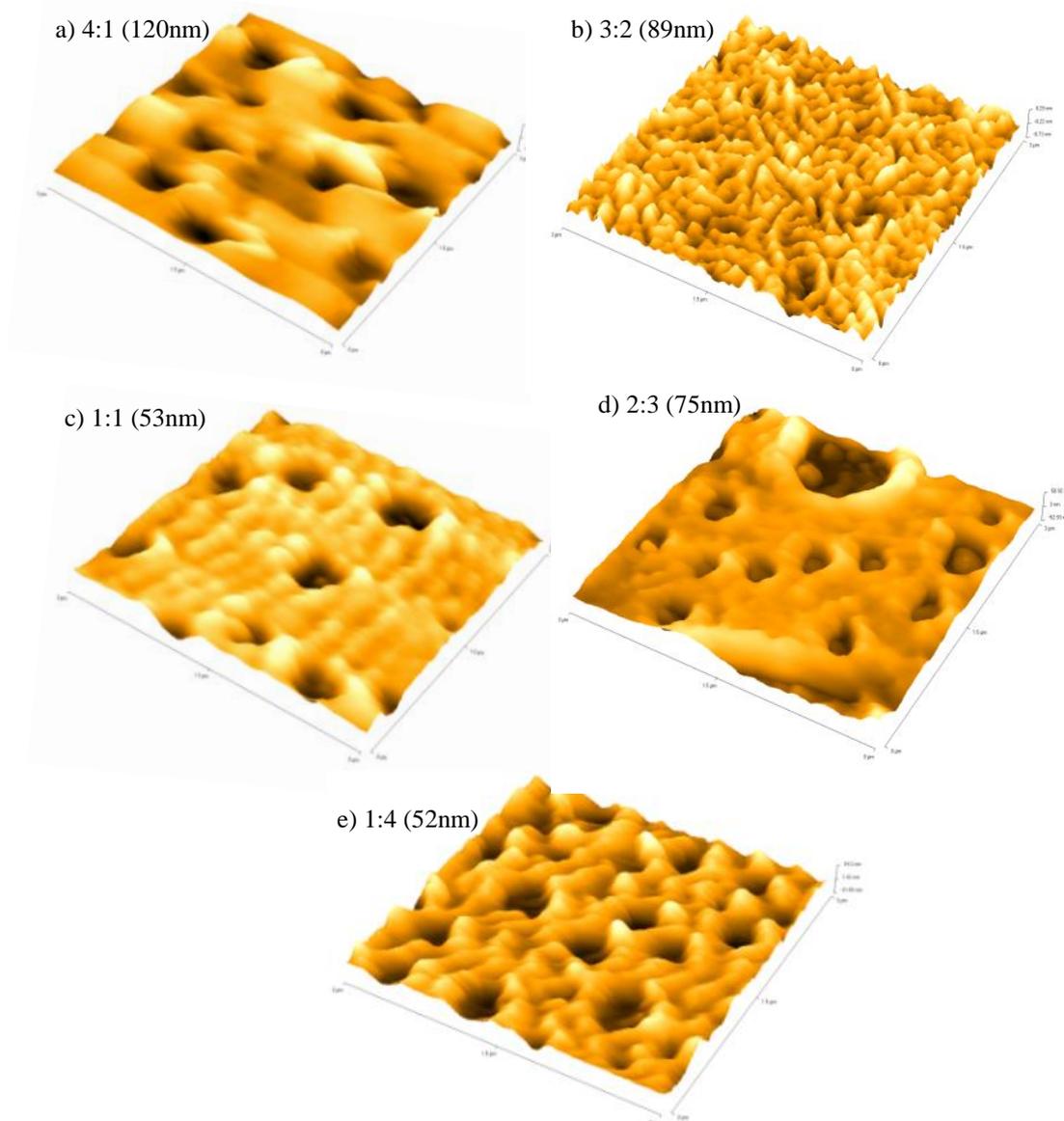


Figura 5.20 – Imagens de AFM em modo contato da superfície do (a) filme FS1/1 (4:1), (b) filme FS2/1 (3:2), (c) filme FS3/1 (1:1), (d) filme FS4/1 (2:3) e (e) filme FS5/1 (1:4) feitos no LDCI.

Os valores de R_a e R_{ms} de todos os filmes estão resumidos na Tabela 5.2. Dentre todos os filmes da mistura de P3HT e N2200, o que apresentou maior rugosidade foi o filme de proporção 3:2. Esse filme teve uma morfologia diferente dos outros. Os valores de R_a e R_{ms} também permitiram observar que os filmes com proporções balanceadas entre os dois polímeros (3:2, 1:1 e 2:3), apresentaram rugosidade mais elevada.

Tabela 5.2 – Valores de R_a e R_{ms} para superfícies dos filmes feitos no LDCI.

Nome do filme	R_a (nm)	R_{ms} (nm)
Substrato vidro	0,3539	0,4688
FSP/1 (P3HT)	0,9335	1,2079
FSN/1 (N2200)	0,7403	0,9364
FS1/1 (4:1)	0,6999	0,9020
FS2/1 (3:2)	1,9224	2,3970
FS3/1 (1:1)	9,8886	13,8961
FS4/1 (2:3)	11,2694	15,3373
FS5/1 (1:4)	8,0883	10,3240

5.4.2 – Segunda parte

A Figura 5.21 mostra a morfologia da superfície do substrato de vidro, do filme de P3HT e do filme de N2200 depositados no DINE. A Figura 5.21(a) mostra a superfície do vidro, com morfologia semelhante à da Figura 5.19(a). A Figura 5.21(b) mostra a superfície do filme de P3HT. Diferente do filme feito no LDCI, este filme apresentou uma superfície irregular com alguns picos e vales. A Figura 5.21(c) mostra a superfície do filme de N2200. Este filme teve aspecto bem diferente pois apareceram alguns glóbulos bem definidos por toda área.

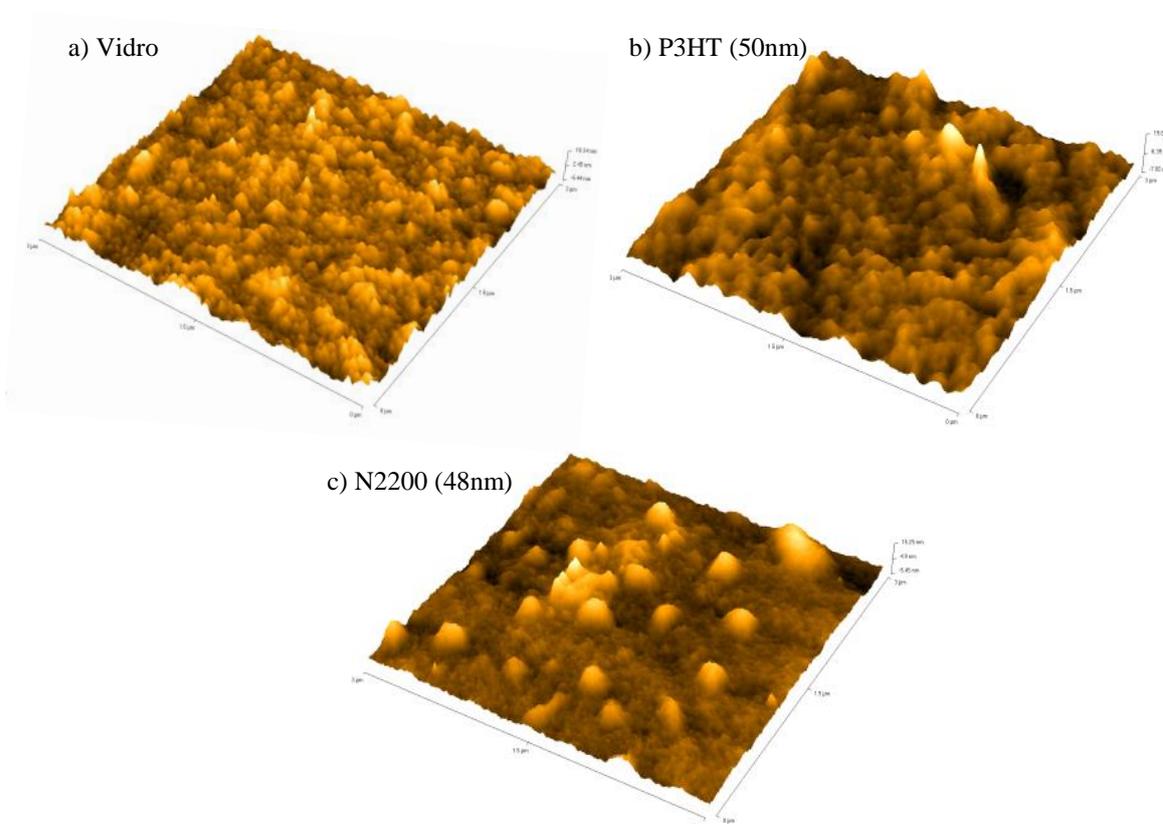


Figura 5.21 – Imagens de AFM em modo *tapping* da superfície do (a) substrato de vidro puro, (b) filme FSP/2 (P3HT), (c) filme FSN/2 (N2200) feitos no DINE.

Na Figura 5.22 são mostradas as morfologias dos filmes das misturas do P3HT:N2200 em diferentes proporções. A morfologia do filme de proporção 4:1 é mostrada na Figura 5.22(a). O filme exibiu uma morfologia diferente quando comparado com todos os outros. A Figura 5.22(b) mostra a superfície do filme de proporção 1:1, apresentando vários glóbulos bem definidos. Por fim, a Figura 5.22(c) mostra a morfologia do filme de proporção 1:4. Este filme também tem um aspecto diferente, com aparência de um emaranhado.

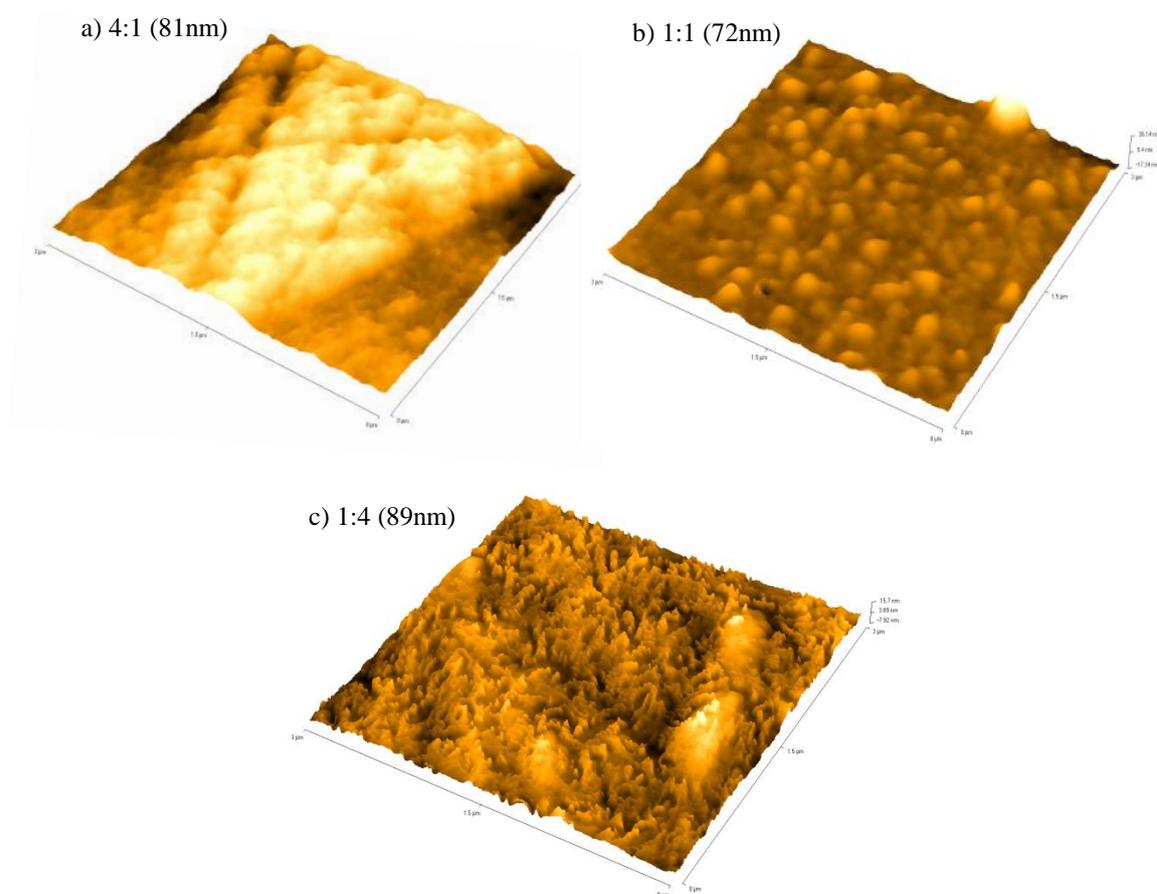


Figura 5.22 – Imagens de AFM em modo *tapping* da superfície do (a) filme FS1/2 (4:1), (b) filme FS3/2 (1:1), (c) filme FS5/2 (1:4) feitos no DINE.

Os valores de R_a e R_{ms} de todos os filmes depositados no DINE estão resumidos na Tabela 5.3. A rugosidade dos filmes de P3HT e N2200 foram maiores nos filmes feitos no DINE e pode ser resultado do aumento da concentração das soluções. O filme que apresentou maior rugosidade foi o de proporção 1:4, seguido do filme de proporção 1:1. Na análise dos filmes feitos no DINE, não foram observados os furos que apareceram nos filmes resultantes das soluções preparadas no LDCI. No geral, os filmes da segunda parte do trabalho não exibiram nenhuma característica semelhante entre si.

Tabela 5.3 – Valores de R_a e R_{ms} para superfícies dos filmes feitos no DINE.

Nome do filme	R_a (nm)	R_{ms} (nm)
Substrato vidro	1,3190	1,6686
FSP/2 (P3HT)	2,1123	2,7573
FSN/2 (N2200)	1,5768	2,2727
FS1/2 (4:1)	4,4444	5,2434
FS3/2 (1:1)	2,6145	3,8110
FS5/2 (1:4)	2,8785	4,0855

5.3 – CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

5.3.1 – Primeira parte

As medidas elétricas no LDCI, realizadas com os dispositivos DS1/1, DS2/1, DS3/1 e DS4/1 foram feitas sob condições de iluminação AM 1.5. Foi aplicada uma tensão de -0,5V até 15V nos dispositivos a fim de levantar a curva característica IxV. Contudo, não foi observado o efeito fotovoltaico (Figura 5.23).

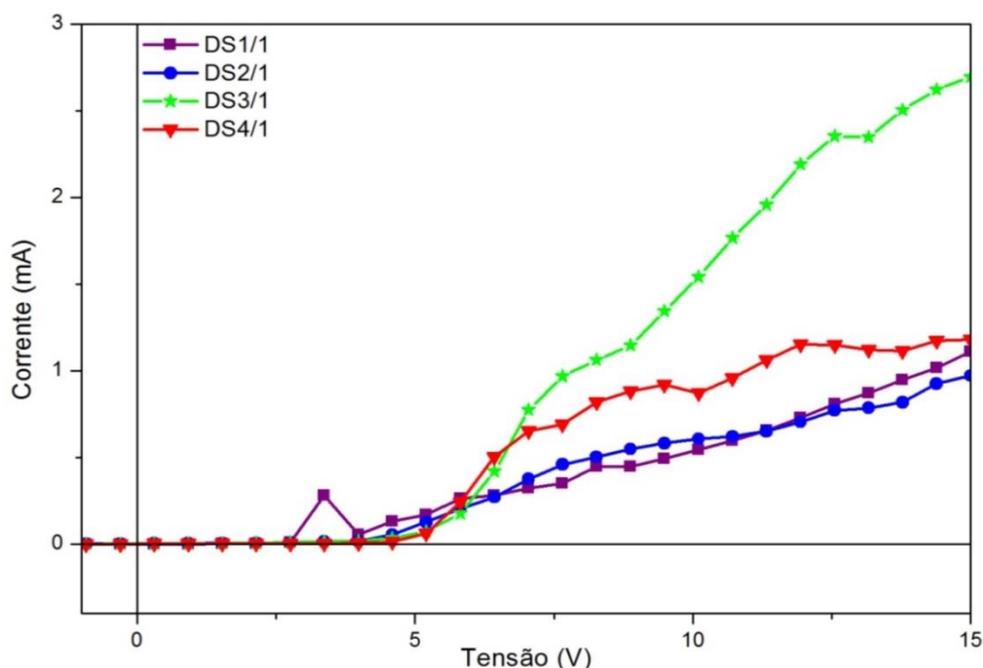


Figura 5.23 – Curvas características IxV dos dispositivos DS1/1, DS2/1, DS3/1 e DS4/1 sob condições de iluminação AM 1.5.

5.3.2 – Segunda parte

As medidas elétricas realizadas no DINE foram feitas sob condições de iluminação AM 1.5, com tensão aplicada variando de -0,2V até 1V. A medida para obtenção da curva característica no escuro foi feita com tensão aplicada variando de -0,2V até 5V.

5.3.2.1 – Curvas JxV em condições de iluminação

As curvas características JxV no claro dos dispositivos com filme de 10nm espessura de C60 estão mostradas na Figura 5.24 e os valores de espessura, área ativa, corrente de curto circuito (J_{SC}), tensão de circuito aberto (V_{OC}), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de potência (η) estão resumidos na Tabela 5.4.

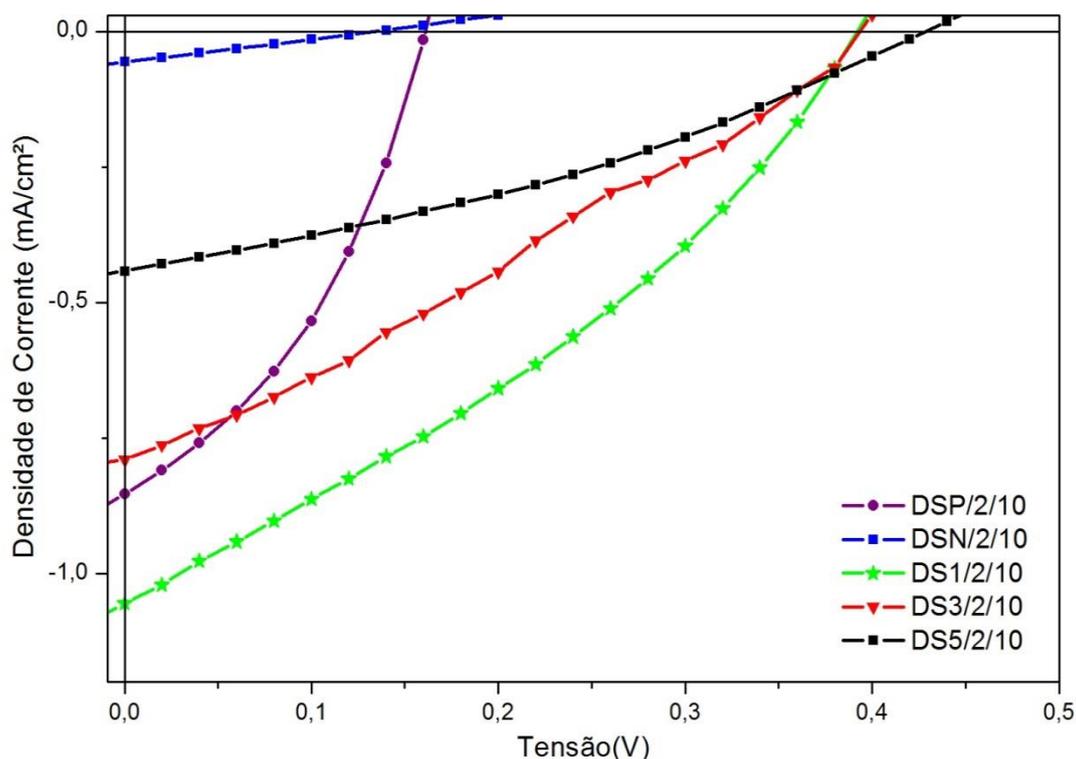


Figura 5.24 – Curvas características JxV dos dispositivos com 10nm de C60 testados sob condições de iluminação AM 1.5.

Tabela 5.4 – Características dos dispositivos com 10nm de C60 testados sob condições de iluminação AM 1.5.

Dispositivo P3HT:N2200/C60	Espessura camada ativa (nm)	Área ativa (cm ²)	J_{sc} (mA . cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF(%)	η (%)
DSP/2/10 (P3HT)	33 ±1	0,0088	0,85	0,16	39	0,053
DSN/2/10 (N2200)	56 ±12	0,0076	0,06	0,14	25	0,001
DS1/2/10 (4:1)	80 ±20	0,0045	1,05	0,39	33	0,14
DS3/2/10 (1:1)	92 ±6	0,0075	0,80	0,40	28	0,09
DS5/2/10 (1:4)	93 ±11	0,0083	0,45	0,43	34	0,06

As curvas características JxV sob iluminação dos dispositivos com filme de 30nm de espessura de C60 estão mostradas na Figura 5.25 e os valores de espessura, área ativa,

corrente de curto circuito (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de potência (η) estão resumidos na Tabela 5.5.

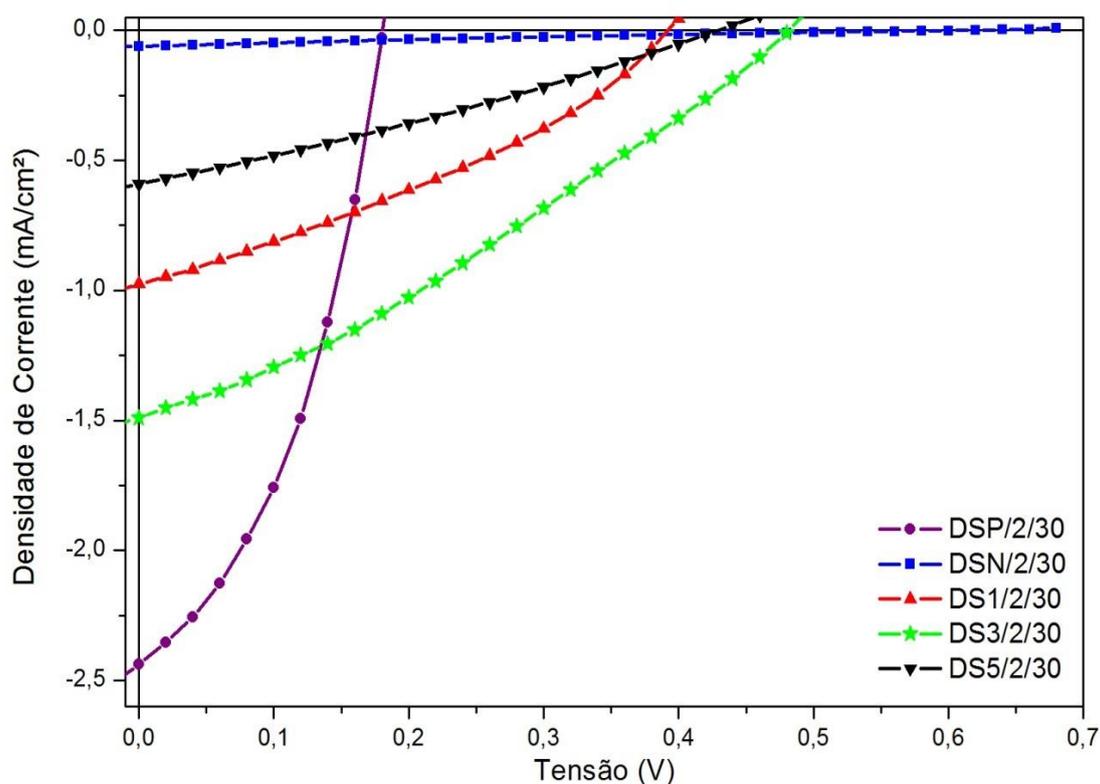


Figura 5.25 – Curvas características $J \times V$ dos dispositivos com 30nm de C60 testados sob condições de iluminação AM 1.5.

Tabela 5.5 – Características dos dispositivos com 30nm de C60 testados sob condições de iluminação AM 1.5.

Dispositivo P3HT:N2200/C60	Espessura camada ativa (nm)	Área ativa (cm^2)	J_{sc} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (V)	FF(%)	η (%)
DSP/2/30 (P3HT)	30 ± 1	0,0093	2,44	0,18	41	0,18
DSN/2/30 (N2200)	25 ± 1	0,0086	0,06	0,62	21	0,007
DS1/2/30 (4:1)	104 ± 2	0,0089	0,98	0,39	33	0,13
DS3/2/30 (1:1)	100 ± 20	0,0075	1,50	0,48	30	0,22
DS5/2/30 (1:4)	70 ± 5	0,0096	0,59	0,43	29	0,07

A Tabela 5.6 contém as principais características dos dois tipos de dispositivos para facilitar a comparação.

Como esperado, o valor de η dos dispositivos foram diferentes quando a espessura da camada ativa do C60 foi alterada. O melhor dispositivo, com valor de $\eta = 0,22\%$, contém partes iguais de P3HT e N2200 (DS3/2/30). De um modo geral, os dispositivos com um filme de 30nm de espessura de C60 obtiveram um melhor desempenho do η .

Tabela 5.6 – Comparação das características dos dispositivos feitos com 10nm e 30nm de C60.

Filme da camada ativa	J_{sc} (mA. cm ⁻²)		V_{oc} (V)		FF(%)		η (%)	
	10nm C60	30nm C60	10nm C60	30nm C60	10nm C60	30nm C60	10nm C60	30nm C60
FSP/2 (P3HT)	0,85	2,44	0,16	0,18	39	41	0,053	0,18
FSN/2 (N2200)	0,06	0,06	0,14	0,62	25	21	0,001	0,007
FS1/2 (4:1)	1,05	0,98	0,39	0,39	33	33	0,14	0,13
FS3/2 (1:1)	0,80	1,50	0,40	0,48	28	30	0,09	0,22
FS5/2 (1:4)	0,45	0,59	0,43	0,43	34	29	0,06	0,07

Os dispositivos DSP/2/10 e DSP/2/30 tiveram valores de tensão de circuito aberto (V_{oc}) e fator de preenchimento (FF), bastante parecidos. A densidade de corrente (J_{sc}) teve uma mudança grande, saltando de 0,85mA.cm⁻² para 2,44mA.cm⁻². Como no dispositivo DSP/2/30 foi observada uma maior corrente, conseqüentemente teve-se um maior valor de η . Este dispositivo não é uma BHJ, porém consiste de uma junção de um polímero doador e outro aceitador, e por isso teve um desempenho considerável quando se aumentou a espessura do C60.

Nos dispositivos DSN/2/10 e DSN/2/30 o η foi muito baixo (0,001% e 0,007%), mas o último teve um aumento considerável da tensão de circuito aberto (de 0,14V para 0,62V) com o incremento da espessura da camada de C60. Os valores de η , FF e V_{oc} não tiveram mudanças consideráveis de um para o outro.

Os dispositivos DS1/2/10 e DS1/2/30 tiveram características bem parecidas, sendo o primeiro com melhor η , de 0,14%. Os valores de η desses dispositivos ficaram próximos dos valores do dispositivo DSP/2/30, podendo ser justificado pela maior presença de P3HT em relação ao N2200 na camada ativa.

Os dispositivos DS3/2/10 e DS3/2/30 tiveram valores de FF parecidos (28% e 30%, respectivamente). Contudo, houve um pequeno aumento do V_{oc} (variando de 0,4V para 0,48V) quando aumentada a camada de C60. Houve um acréscimo da J_{sc} , quando se aumentou a espessura do filme de C60. Enquanto o dispositivo com 10nm de C60 mostrou uma densidade de corrente de 0,8 mA.cm⁻², o de 30nm de C60 apresentou um valor de 1,5 mA.cm⁻². Conseqüentemente houve o aumento do η , saltando de 0,9% para 0,22%.

Por fim, os dispositivos DS5/2/10 e DS5/2/30 tiveram valores baixos e parecidos de η , FF e J_{sc} , mesmos valores de V_{oc} .

Observando o dispositivo DSN/2/30 e a seqüência de valores de V_{oc} na Tabela 5.6, vemos que conforme é maior a quantidade de N2200 no filme da camada ativa, maior é o valor do V_{oc} . Assim, pode-se sugerir que o N2200 contribui para o aumento do V_{oc} , que

é baixo quando há somente P3HT, como é possível observar nos dispositivos DSP/2/10 e DSP/2/30.

5.3.2.2 – Curvas JxV sem iluminação

As curvas características dos dispositivos feitos no DINE testados no escuro são mostradas na Figura 5.26. Os dispositivos com 10nm de C60 (Figura 5.26(a)), com exceção dos dispositivos DS1/2/10 e DS3/2/10, não tiveram curvas com comportamento exponencial na polarização direta semelhante ao que acontece com diodo retificador, aparentando mais o comportamento de um filme resistivo. Os dispositivos com 30nm de C60, mostrados na Figura 5.26(b), tiveram comportamento das curvas semelhante ao do diodo.

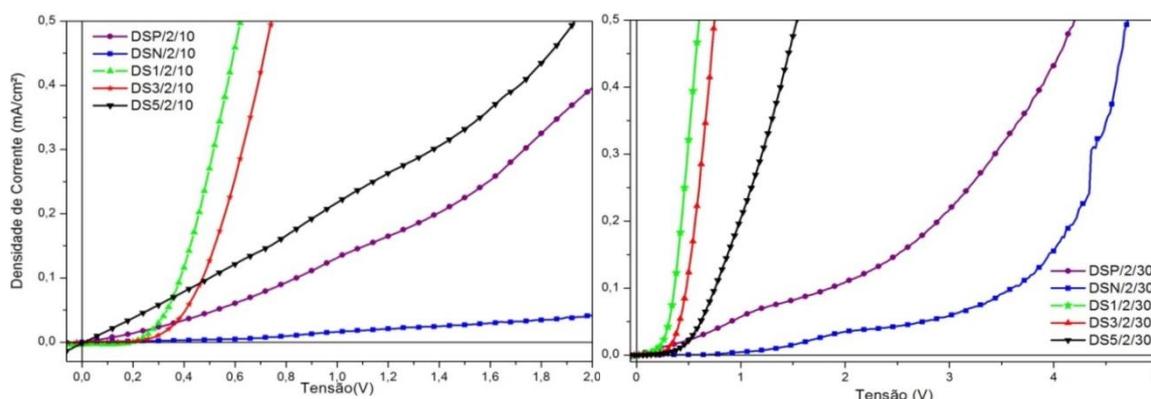


Figura 5.26 – Curvas características JxV dos dispositivos (a) com 10nm de C60 e (b) com 30nm de C60 testados sem iluminação.

5.3.2.2 – Medidas de Eficiência Quântica (IPCE)

As medidas de eficiência quântica externa (IPCE) mostraram melhores resultados para os dispositivos com um filme mais espesso de C60.

O C60 contribui com a fotocorrente na faixa de 300 a 400nm [14]. Há estudos do P3HT contribuindo para a fotocorrente na faixa de 350 a 650nm [4] e relato do N2200 contribuindo com valores de comprimento de onda acima dos 700nm [21]. Nos dispositivos com filmes de 10nm de C60, foi possível observar um maior valor do IPCE na região onde o C60 contribui para a absorção (Figura 5.27). Os dispositivos com um pico maior de contribuição foram o DSP/2/10 e DS1/2/10, que têm uma quantidade maior de P3HT na camada ativa quando comparado à do N2200. Essa contribuição pode então ser atribuída a maior quantidade de interfaces do P3HT na junção com o C60.

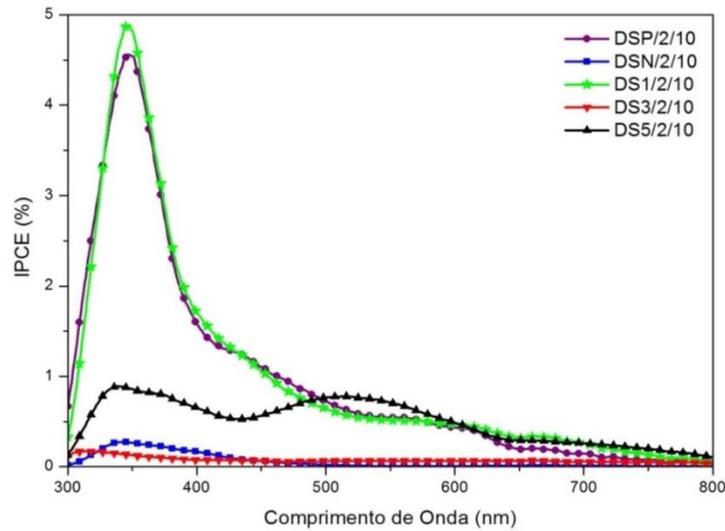


Figura 5.27 – Medidas de IPCE dos dispositivos com 10nm de C60 testados sob condições de iluminação AM 1.5.

Nos dispositivos com o filme mais espesso de C60 (Figura 5.28), apesar do pico da contribuição do C60 ter maior IPCE, foi possível observar o aparecimento de bandas atribuídas à contribuição da absorção do P3HT e no final do espectro é possível observar uma banda sutil que pode ser atribuída à contribuição do N2200. Assim como nos dispositivos com 10nm, os dispositivos com maiores valores nos picos de IPCE foram os que contêm maiores partes de P3HT. Apenas o dispositivo DSN/2/30, que não tem P3HT no filme da camada ativa, apresentou um desempenho ruim.

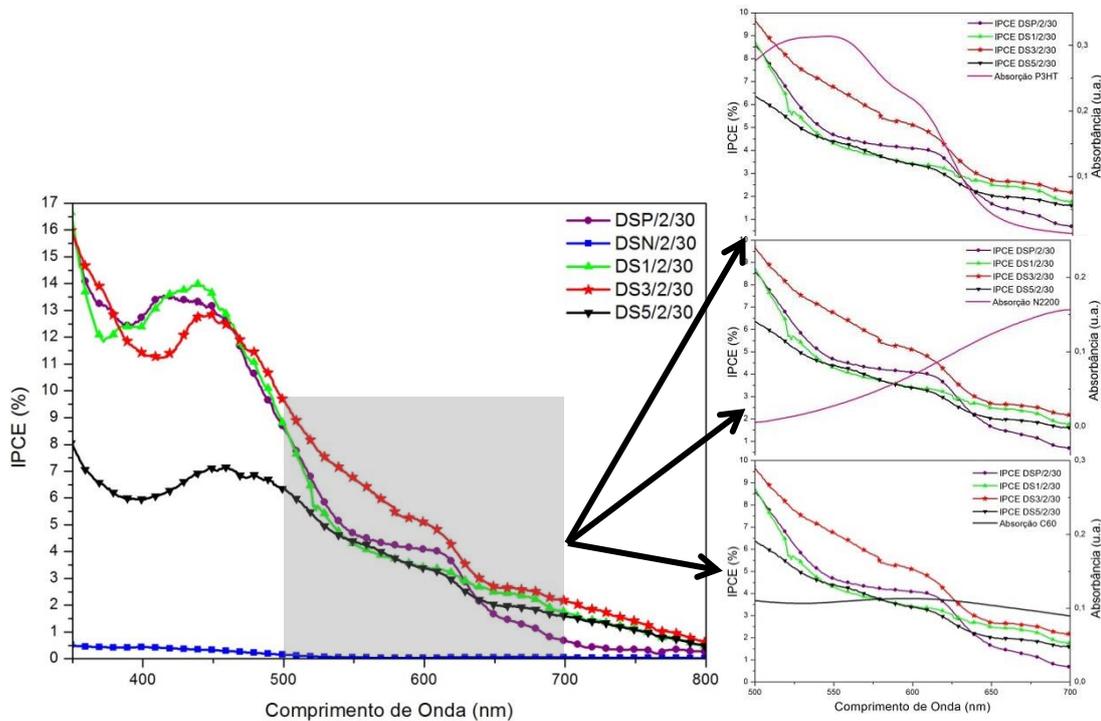


Figura 5.28 – Medidas de IPCE dos dispositivos com 30nm de C60 testados sob condições de iluminação AM 1.5.

Capítulo 6

CONCLUSÃO

6 – CONCLUSÃO

Neste trabalho foi apresentada a caracterização dos filmes de P3HT e o N2200 e da mistura entre os dois usando diferentes proporções. Estes filmes foram usados como camada ativa de células solares orgânicas a fim de investigar o comportamento elétrico de cada um deles.

Na primeira parte do estudo foram fabricadas amostras de filmes dos polímeros depositados separadamente sobre substrato de vidro que foram usadas para a análise óptica (absorção) e morfológica. Nesta parte não foi desenvolvido nenhum dispositivo que permitiu realizar uma caracterização elétrica com resultados satisfatórios. Na segunda parte, além de repetir a deposição dos filmes poliméricos depositados sobre substrato de vidro, foi realizada a montagem dos dispositivos que foram usados na caracterização elétrica.

Através da análise de absorção dos filmes, pôde-se concluir que a mistura dos dois polímeros resulta em um filme com espectro de absorção com banda variando de 350nm até 850nm. Assim, justifica-se o uso dos materiais como camada ativa em células solares.

As análises de fotoluminescência forneceram dados de emissão do P3HT com pico máximo em 653nm e emissão do N2200 com pico máximo em 825nm. Essa análise permitiu concluir que além da geração de cargas pela absorção da energia luminosa, o N2200 pode aproveitar energias provenientes de processos de recombinação que ocorrem no P3HT.

Por meio da caracterização morfológica dos filmes, conclui-se que os filmes das misturas de P3HT e N2200 possuem uma maior rugosidade do que os filmes do P3HT e N2200 sozinhos. Os filmes da mistura do P3HT e N2200 da primeira parte do trabalho se mostraram parecidos, apresentando furos por toda a área analisada. Já os filmes da segunda parte não apresentaram características morfológicas que pudessem ser comparadas. Dentre os filmes da mistura de P3HT e N2200, o filme mais rugoso foi o da mistura com proporção 2:3 (FS4/1), depositado no LDCI. O filme menos rugoso foi o da proporção 4:1 (FS1/1), também feito no LDCI.

A caracterização elétrica forneceu valores razoáveis de eficiência de conversão de potência (η). A análise do dispositivo feito apenas com P3HT na camada ativa permitiu concluir que a interface P3HT/C60 contribui muito para a densidade de corrente (J_{SC}), com valor máximo chegando a $2,44\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Em contrapartida, a interface N2200/C60

contribuiu para o valor da tensão de circuito aberto (V_{OC}), com valor máximo de até 0,62V. O melhor dispositivo, com $\eta = 0,22\%$, contém partes iguais de P3HT e N2200, com desempenho sendo justificado pelo balanceamento das quantidades de interfaces dos dois polímeros com o C60. O segundo melhor dispositivo, com 0,18% de eficiência, não tem N2200 na estrutura e o bom desempenho é justificado pela criação da interface doador/aceitador entre o P3HT e C60.

Na medida de IPCE foi observada uma maior contribuição da absorção do C60 para fotocorrente com o aumento da espessura do filme. A contribuição do P3HT só foi observada nos dispositivos com filme de 30nm espessura de C60. Já o N2200 teve uma contribuição muito pequena para todos os dispositivos submetidos à análise.

O dispositivo com melhor eficiência de conversão de potência (DS3/2/30 com $\eta = 0,22\%$) contém partes iguais de P3HT e N2200 na composição da camada ativa. O espectro de absorção do filme que compõe a camada ativa deste e apresentou um balanceamento na intensidade dos picos de absorção atribuídos ao P3HT e ao N2200. Apesar deste balanceamento entre os picos de absorção dos dois semicondutores, por meio medida de IPCE observa-se uma maior contribuição do P3HT para a fotocorrente. A morfologia do filme apresenta glóbulos bem definidos e a rugosidade é maior quando comparada com os outros filmes. Os glóbulos observados podem ser definidos como sendo um polímero e os espaços entre eles pode indicar o outro polímero, assim, pode-se justificar o bom desempenho do dispositivo feito com essa camada ativa devido à criação de varias interfaces entre os dois polímeros.

6.1 – RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS

Com base nos resultados, são sugeridas as seguintes recomendações para trabalhos futuros:

- a) usar outros solventes na mistura dos dois polímeros;
- b) pesquisar outras proporções dos dois polímeros usados nesse trabalho;
- c) substituir a camada de C60 por outro material com mesma função e que tenha deposição livre de procedimentos de evaporação térmica;
- d) usar outro tipo de eletrodo de topo, também livre de evaporação térmica (uso de tintas condutivas).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons. 2 ed. 1981.
- [2] H. Kallmann; M. Pope. *Photovoltaic Effect in Organic Crystals*. The Journal of Chemical Physics. 30. 585-586. 1958.
- [3] M.C. Scharber, N.S. Sariciftci. *Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells*. Progress in Polymer Science. 38. 1929– 1940. 2013
- [4] G. Li *et al.* *Manipulating regioregular poly(3-hexylthiophene) : [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester blends—route towards high efficiency polymer solar cells*. Journal of Materials Chemistry. 17. 3126–3140. 2007.
- [5] E. B. Mano. *Introdução a Polímeros*. Edgard Blücher. 2 ed. 1985.
- [6] N. S. Pereira. *Blendas Poliméricas Conductoras de Poli(o-metoxianilina) com Poli(metacrilato de metila): Preparação e Caracterização*. Tese de doutorado. Instituto de Química, Universidade de Brasília. 2012.
- [7] Z. Horak *et al.* *Polymer Blends*. John Wiley & Sons. 2003.
- [8] L. H. Sperling. *Polymeric Multicomponent Materials: An Introduction*. John Wiley & Sons. 1997.
- [9] J. A. Durães. *Compósitos Fotoprotetores – Síntese e Caracterização de Poli(stireno e Poli(metacrilato de metila) Dopados com Óleo de Buriti (Mauritia flexuosa)*. Dissertação de mestrado. Instituto de Química, Universidade de Brasília. 2004.
- [10] A. Turner; F. Gurnee. *Polímeros orgânicos. Tradução Júlio Buschinelli*. Edgard Blücher/Editora Universidade de São Paulo. 6 ed. 1971.
- [11] H. Shirakawa *et al.* *The discovery of polyacetylene film—the dawning of an era of conducting polymers*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. 16. 578. 1977.
- [12] C. Brabec; U. Scherf; V. Dyakonov. *Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2 ed. 2014.
- [13] D. Mori *et al.* *Highly efficient charge-carrier generation and collection in polymer/polymer blend solar cells with a power conversion efficiency of 5.7%*. Energy & Environmental Science. 7. 2939–2943. 2014.
- [14] C. D. Canestraro. *Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos*. Tese de doutorado. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. 2010.

- [15] S. Roth; D. Carroll. *One-Dimensional Metals*. Wiley-VCH. 1 ed. 2004.
- [16] W. C. Tsoi *et al.* *The Nature of In-Plane Skeleton Raman Modes of P3HT and Their Correlation to the Degree of Molecular Order in P3HT:PCBM Blend Thin Films*. *Journal of the American Chemical Society*. 133. 9834–9843. 2011.
- [17] H. T. Nguyen *et al.* *Synthesis and characterization of three-arm star-shaped conjugated poly(3-hexylthiophene)s: impact of the core structure on optical properties*. *Polymer International*. Int. 64. 1649–1659. 2015
- [18] J. deBoisblanc. *Synthesis and Characterization of P3HT:PCBM Organic Solar Cells*. Tese de doutorado. 2011.
- [19] E. Pavlopoulou *et al.* *Tuning the Morphology of All-Polymer OPVs through Altering Polymer–Solvent Interactions*. *Chemistry of Materials*. 26. 5020–5027. 2014.
- [20] G. A. H. Wetzelaer *et al.* *Asymmetric electron and hole transport in a high-mobility n-type conjugated polymer*. *Physical Review B*. 86. 165203. 2012.
- [21] J. Yuan; W. Ma. *High efficiency all-polymer solar cells realized by the synergistic effect between the polymer sidechain structure and solvent additive*. *Journal of Materials Chemistry A*. 3, 7077–7085. 2015.
- [22] W. Wang *et al.* *Inverted Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells Employing Polymer as the Electron Conductor*. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 7. 3994–3999. 2015.
- [23] G. M. S. Valente. *Célula Solar Orgânica de Heterojunção de poli[2-metoxi-5-[(3,7-dimetiloxi) fenileno vinileno]] e Nanotubos de Carbono*. Dissertação de mestrado. Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Universidade Estadual de Campinas. 2008.
- [24] E. R. Silva. *Estudo para o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos orgânicos*. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília. 2010.
- [25] A. S. Anselmo. *Materials aspects in spin-coated films for polymer photovoltaics*. Dissertação de mestrado. Department of Engineering and Physics, Faculty of Health, Science and Technology, Karlstad University. 2013.
- [26] K. Baeg *et al.* *High Speeds Complementary Integrated Circuits Fabricated with All-Printed Polymeric Semiconductors*. *Journal Of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 49. 62–67. 2011.

- [27] Y. Yang *et al.* *Nanoimprinted P3HT/C60 solar cells optimized by oblique deposition of C60*. Journal of Vacuum Science & Technology B. 28. C6M104-C6M107. 2010.
- [28] A. G. Macedo *et al.* *Bilayer and bulk heterojunction solar cells with functional poly(2,2-bithiophene) films electrochemically deposited from aqueous emulsion*. Synthetic Metals. 170. 63– 68. 2013.
- [29] J. Y. Lee. *Efficient hole injection in organic light-emitting diodes using C60 as a buffer layer for Al reflective anodes*. Applied Physics Letters. 88. 073512. 2006.
- [30] C. Yang *et al.* *Thinner-film plastic photovoltaic cells based on different C60 derivatives*. Polymers For Advanced Technologies.17. 500–505. 2006.
- [31] A. G. Macedo *et al.* *Hole mobility effect in the efficiency of bilayer heterojunction polymer/ C 60 photovoltaic cells*. Applied Physics Letters. 98. 253501. 2011.
- [32] R. D. Cooper. *Effect of Interlayer Insertion into Bilayer Organic Solar Cells*. Senior Honors Thesis Department of Chemical and Biological Engineering, Tufts University. 2011.
- [33] N. A. D. Yamamoto *et. al.* *Modification of PEDOT:PSS anode buffer layer with HFA for flexible polymer solar cells*. Chemical Physics Letters. 572. 73–77. 2013.
- [34] Y. Sun *et al.* *Improved bulk-heterojunction polymer solar cell performance through optimization of the linker group in donor e acceptor conjugated polymer*. Polymer. 53. 1535 – 1542. 2012.
- [35] N. A. D. Yamamoto *et al.* *Charge transport model for photovoltaic devices based on printed polymer: Fullerene nanoparticles*. Solar Energy Materials & Solar Cells. 141. 171–177. 2015.
- [36] W.P. Walker *et al.* *Dynamical Monte Carlo modelling of organic solar cells: the dependence of internal quantum efficiency on morphology*. Nano Letters. 5. 1814–1818. 2005.
- [37] C. F. N. Marchiori *et al.* *Annealing effect on donor-acceptor interface and its impact on the performance of organic photovoltaic devices based on PSiF-DBT copolymer and C60*. Applied Physics Letters. 106. 133301. 2015.
- [38] S. Chan *et al.* *Highly Efficient P3HT: C60 Solar Cell Free of Annealing Process*. ACS Macromolecules. 44. 8886–8891. 2011.

- [39] Y. Lai *et al.* *Compact Bis-Adduct Fullerenes and Additive-Assisted Morphological Optimization for Efficient Organic Photovoltaics*. ACS Applied Materials & Interfaces. 6. 20102–20109. 2014.
- [40] B. Pandit *et al.* *Correlation between ultrafast transient photomodulation spectroscopy and organic photovoltaic solar cell efficiency based on RR-P3HT/PCBM blends*. Organic Electronics. 15. 1149–1154. 2014.
- [41] V. Shrotriya *et al.* *Absorption spectra modification in poly(3-hexylthiophene): methano fullerene blend thin films*. Chemical Physics Letters. 411. 138–143. 2005.
- [42] P. Pereira *et al.* *Melt processed polyethylene/fullerene nanocomposites with highly improved thermo-oxidative stability*. Polymer Testing. 45. 124–131. 2015
- [43] L. Xie *et al.* *Effective protection of sequential solution-processed polymer/fullerene bilayer solar cell against charge recombination and degradation*. Organic Electronics. 25. 212–218. 2015.
- [44] L. Córcoles *et al.* *Wavelength influence on the photodegradation of P3HT:PCBM organic solar cells*. Solar Energy Mat. & Solar Cells. 141. 423–428. 2015.
- [45] D.E. Motaung *et al.* *Thermal-induced changes on the properties of spin-coated P3HT:C60 thin films for solar cell applications*. Solar Energy Materials & Solar Cells. 93. 1674–1680. 2009.
- [46] W. Xin-Ping *et al.* *Exploring photocurrent output from donor/acceptor bulk-heterojunctions by monitoring exciton quenching*. Chinese Physical B. 24. 063301. 2015.
- [47] N. Banerji *et al.* *Ultrafast Relaxation of the Poly(3-hexylthiophene) Emission Spectrum*. The Journal of Physical Chemistry C. 115. 9726–9739. 2011.
- [48] D. Yu *et al.* *Soluble P3HT-Grafted Graphene for Efficient BilayerHeterojunction Photovoltaic Devices*. ACS Nano. 4. 5633–5640. 2010.
- [49] J. Wu1 *et al.* *An ultraviolet responsive hybrid solar cell based on titania/poly(3-hexylthiophene)*. Nature Scientific Reports. 3. 1283. 2013.
- [50] K. Rahimi *et al.* *Light absorption of poly(3-hexylthiophene) single crystals*. RSC Advances. 4. 11121–11123. 2014.
- [51] Z. Tang *et al.* *A New Fullerene-Free Bulk-Heterojunction System for Efficient High-Voltage and High-Fill Factor Solution-Processed Organic Photovoltaics*. Advance Materials. 27. 1900–1907. 2015.
- [52] S. Liu *et al.* *Three-dimensional molecular donors combined with polymeric acceptors for high performance fullerene-free organic photovoltaic*. Journal of Materials Chemistry A. 3. 22162–22169. 2015

APÊNDICES

RESUMO PUBLICADO:

SILVA, P. P. B., COSTA, R. S., CESCHIN, A. M., PEREIRA, N. S. *Optical and morphological characterization of thin films of P3HT/N2200 for use as active layer in an organic solar cell*. XIV Encontro da SBPMat, 2015, Rio de Janeiro.

OPTICAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF THIN FILMS OF P3HT/N2200 FOR USE AS ACTIVE LAYER ORGANIC PHOTOVOLTAIC CELL

Silva, P.P.B.^{1*}; Ceschin, A. M.¹; Costa, R. S; Pereira, N.S.²

¹ Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, 70919-970 Brasília - DF, Brazil.

² Instituto Federal de Brasília, Campus Gama, Brasília – DF, Brazil

*patricpascoald@hotmai.com

Abstract: Organic Electronics is an area that has gained a large space in the research of alternative materials for manufacturing electronic devices [1] and [2] optoelectronics. Photovoltaic devices are of great interest, since forms of clean energy have become a looming necessity in the current global scenario. The objective of this study is to develop a photovoltaic cell with good Power Conversion Efficiency (PCE) using commercial organic semiconductor materials. The UV-Vis absorption spectroscopy of Poly (3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) presents an absorption band in the region from 200nm to 600nm and the Active Ink Polyera N2200 presents two biggest absorption regions, of 200nm to 400nm and 500nm to 800nm. Both materials were diluted in chloroform to the characterization. A solution was made with the P3HT and N2200 diluted in chloroform to serve as the active layer of the photovoltaic cell. This mixture behaves with a heterostructure bulk. The UV-Vis absorption spectroscopy of the solution of the two polymers showed that the band kept the absorption peaks of materials characterized separately, creating a region between 300nm and 750nm. The active layer was made in the form of thin films deposited on two types of substrates, glass and Polyethylene Terephthalate (PET), using the technique of spin-coater. The UV-Vis absorption spectroscopy of films showed an absorption in the same region observed in solutions, between 300nm and 750nm for both substrates. At the same time, the films were characterized morphologically by atomic force microscopy (AFM). **References:** [1] J. A. Durães; M. J. A. Sales; R. F. Souto; A. R. S. Romariz ; J. C. Costa; A. M. Ceschin; S. G. C. Moreira. *Observation of negative differential resistance and hysteretic effect on Buriti oil:PS organic devices*. Applied Physics Letters, v. 89, p. 133502-133504, 2006. [2] D. Mori; H. Benten; I. Okada; H. Ohkitaab; S. Ito. *Highly efficient charge-carrier generation and collection in polymer/polymer blend solar cells with a power conversion efficiency of 5.7%*. Energy & Environmental Science, v. 7, p. 2939–2943, 2014.