

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

**ESTUDO PARA O DESENVOLVIMENTO DE  
DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS**

**ELIZETE ROCHA DA SILVA**

**ORIENTADORA: ARTEMIS MARTI CESCHIN**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA ELÉTRICA**

**PUBLICAÇÃO: 421/10**

**BRASÍLIA/DF: JUNHO – 2010**

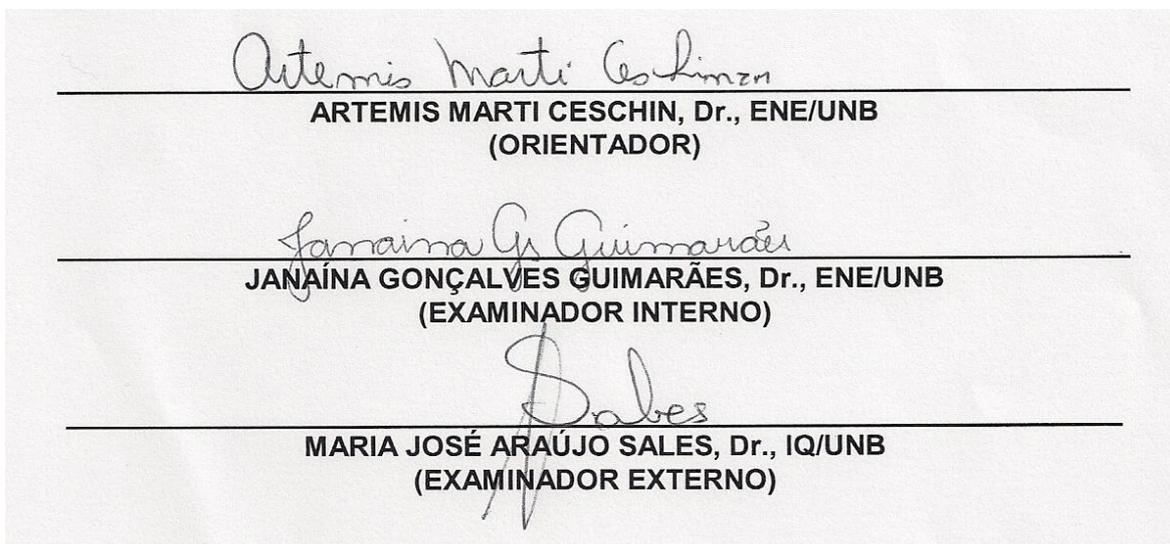
**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA**

**ESTUDO PARA O DESENVOLVIMENTO DE  
DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS**

**ELIZETE ROCHA DA 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.**

**APROVADO POR:**



*Artemis Marti Ceschin*  
ARTEMIS MARTI CESCHIN, Dr., ENE/UNB  
(ORIENTADOR)

*Janaína G. Guimarães*  
JANAÍNA GONÇALVES GUIMARÃES, Dr., ENE/UNB  
(EXAMINADOR INTERNO)

*Maria José Araújo Sales*  
MARIA JOSÉ ARAÚJO SALES, Dr., IQ/UNB  
(EXAMINADOR EXTERNO)

**BRASÍLIA/DF, JUNHO DE 2010**

## **FICHA CATALOGRÁFICA**

**SILVA. ELIZETE ROCHA DA**

Estudo para o Desenvolvimento de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos [Distrito Federal] 2010.

xviii, 104p, 297 mm (ENE/FT/UnB, Mestre, Engenharia Elétrica, 2010).

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Elétrica

1. Dispositivos Fotovoltaicos

2. Célula Solar

3. Polímeros Condutores

4. Eletrônica Orgânica

I. ENE/FT/UnB

II. Título (série)

## **REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

SILVA, E. R. (2010). Estudo para o Desenvolvimento de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos. Dissertação de Mestrado em Engenharia Elétrica, Publicação PPGENE.DM-421/10, Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília, Brasília, DF. 104 p.

## **CESSÃO DE DIREITO**

AUTOR: Elizete Rocha da Silva

TÍTULO: Estudo para o Desenvolvimento de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

GRAU: Mestre

ANO: 2010

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.

---

Elizete Rocha da Silva

QNA 14 casa 21

72.110-140 Taguatinga - DF- Brasil.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Senhor Deus por mais essa conquista em minha vida.

À minha orientadora, Artemis Marti Ceschin pela paciência, dedicação e trabalho ao longo do meu mestrado.

Ao Hélio, Tiago e Hélio Júnior, que sempre me apoiaram incondicionalmente.

Aos professores e colegas do Laboratório de Dispositivos e Circuitos Integrados - LDCI, pelas contribuições e pelo ótimo ambiente de trabalho. Em especial ao professor Dr<sup>o</sup> José Camargo pelas contribuições acadêmicas.

À Dr<sup>a</sup> Jussara Durães, do Laboratório de polímeros (LaBPOL) do Instituto de Química da Universidade de Brasília, pelas contribuições no desenvolvimento deste trabalho.

À *Msc.* Nizamara Simenremis, do Laboratório de polímeros (LaBPOL) do Instituto de Química da Universidade de Brasília, pelas imagens de AFM, discussões e amizade ao longo deste trabalho.

Aos funcionários e colegas dos Laboratórios de Engenharia Elétrica do SG 11 da Universidade de Brasília, que durante este tempo foi minha segunda casa. Em especial aos colegas do DTL, Valter, Alvino e Silmar pelo apoio emocional e psicológico, e contribuições prestadas durante meu mestrado.

Aos meus amigos queridos, que ao lerem estes agradecimentos saberão o quão grande foram suas contribuições, nesta etapa da minha vida acadêmica. Seria injusto em esquecê-los, pois todas as pessoas que estiveram comigo, seja por alguns dias ou anos, tiveram importância ao longo deste processo.

Ao LABPOL pelo fornecimento das soluções com óleo de Buriti.

As agências financiadoras: Capes pelo apoio financeiro

Ao projeto INCT-NAMITEC.

Ao projeto CNPq/Universal, CT-INFO

Muito Obrigada!

*Dedico este trabalho ao Hélio da Silva, pelos incentivos, paciência e ajuda financeira, aos meus filhos Tiago Rocha e Hélio Junior. Enfim, pela contribuição prestada pela minha família diretamente e indiretamente ao longo dos anos.*

*“Se todas as pessoas procurassem ser amigas de Deus, tendo intimidade espiritual mútua, Deus os livraria de todos aqueles que não são seus amigos e proveria tudo em suas vidas. Os protegeria de todo o mal, que está reservado para vida terrena. E depois da vida passageira de cada um, iriam reinar eternamente com Deus.” (Salmos 23-27)*

**RESUMO**  
**ESTUDO PARA O DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS**  
**FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS**

**Autor: Elizete Rocha da Silva**

**Orientador: Artemis Marti Ceschin**

**Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica**

**Brasília, junho de 2010.**

Este trabalho é dedicado à preparação e a caracterização de dispositivos fotovoltaicos baseados em matrizes poliméricas modificadas com óleo de buriti (OB). O presente desenvolvimento consiste na deposição de camada do polímero condutor PEDOT/PSS, sobre substrato de vidro com óxido de zinco dopado com flúor (FTO), onde depois foi depositada a camada ativa.

Ao longo da pesquisa, várias camadas ativas foram testadas. No início, os filmes das amostras foram preparados por *casting*. À medida que os resultados eram obtidos, novas idéias iam surgindo, e novas técnicas foram sendo incorporadas.

Buscando fazer os filmes mais finos e obter melhores resultados, os filmes passaram a serem preparados pela técnica de *spin coating*. Os tipos de camadas ativas foram: PS puro, PS: OB 47%, PS: OB 8%, PS: OB 47%+P3HT, P3HT+OB, PMAM puro e PMAM: OB 35%.

Para as caracterizações dos dispositivos, usou-se para medir tensão e corrente direta: multímetros comuns sob iluminação de lâmpadas e luz solar. Alguns dispositivos, os parâmetros de caracterizações foram obtidos das curvas I-V. Os filmes tiveram suas espessuras medidas com perfilometro, suas superfícies também foram observadas com microscopia de força atômica (AFM).

As respostas elétricas obtidas foram interessantes e promissoras, por estes resultados levam a crer que estes materiais podem ser usados nos desenvolvimentos de dispositivos fotovoltaicos orgânicos de baixo custo, acessíveis e de fácil fabricação.

## **ABSTRACT**

### **STUDY FOR DEVELOPMENT OF ORGANIC PHOTOVOLTAIC DEVICES**

**Author: Elizete Rocha da Silva**

**Supervisor: Artemis Marti Ceschin**

**Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica**

**Brasília, June 2010.**

This work is dedicated to the preparation and characterization of the photovoltaic devices based on polymer matrices modified with oil buriti (OB). This development consists in the deposition layer of conducting polymer PEDOT / PSS on glass substrate with zinc oxide doped with fluorine (FTO), which was deposited after the active layer.

Throughout this study, several active layers were tested. At the beginning of the film samples were prepared by casting. When the results were been obtained, new ideas were emerging, and new techniques were incorporated.

Seeking to make the films thinner to obtain better results, the films had to be prepared by spin coating technique. The types of active layers were: pure PS, PS: OB 47%, PS: B 8%, PS: B + 47% P3HT, P3HT + OB, pure and PMAM PMAM: OB 35%.

For the characterizations of the devices used to measure voltage and direct current, multimeters under common lighting of lamps and solar light. Some devices, the parameters were obtained from the characterizations of I-V curves. The film had its thickness measured with profilometer, their surfaces were also observed with atomic force microscopy (AFM).

The electrical answers obtained were interesting and promising to these results that suggests these materials can be used in the development of organic photovoltaic devices at low cost, accessible and easy to manufacture.

# SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	2
1.1 – OBJETIVO GERAL.....	4
1.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS E ORGANIZAÇÃO DO ESTUDO.....	4
2 – CONCEITOS BÁSICOS.....	6
2.1 – POLÍMEROS CONDUTORES.....	6
2.3 – CARACTERIZAÇÃO DO DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO.....	10
2.3.1– Eficiência quântica externa (IPCE%).....	10
2.3.2 – Tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ) e Corrente de curto circuito ( $I_{SC}$ ).....	11
2.3.3 – Curva característica I–V.....	12
2.3.4 – Fator de preenchimento (FF) e Conversão de Potencia ( $\eta$ ).....	13
2.4 – POLÍMEROS UTILIZADOS.....	14
2.4.1 – Polistireno (PS).....	14
2.4.2 – Poli metacrilato de metila (PMAM).....	15
2.4.4 – Poli (3-hexiltiofeno) (P3HT).....	18
3 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS.....	23
3.1 – MATERIAIS.....	23
3.2 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	23
3.2.1 – Multímetros.....	23
3.2.2 – <i>Spin coater</i> .....	23
3.2.3 – Sistema de caracterização de semicondutores (Curva I–V).....	25
3.2.4 – Microscopia de Força Atômica (AFM).....	26
3.3 – DADOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS I.....	27
3.3.1 – Experimentos Etapa 1.....	27
3.3.1.1 – Procedimentos para preparação dos eletrodos.....	27
3.3.1.2 – Procedimentos para preparação da camada ativa.....	27

3.3.1.3 – Formação do dispositivo .....	28
3.3.1.4 – Caracterização com lâmpada incandescente de 100 W.....	28
3.3.1.5 – Análise e Discussão.....	29
3.3.2 – Experimentos Etapa 2.....	29
3.3.2.1 – Procedimentos para preparação das amostras .....	29
3.3.2.3 – Análise e Discussão.....	30
3.3.3.1 – Procedimentos para preparação das amostras .....	31
3.3.3.2 – Caracterização com lâmpada incandescente de 100 W .....	32
3.3.4 – Experimentos Etapa 4.....	33
3.3.4.1 – Procedimentos para preparação das amostras .....	34
3.3.4.2 – Caracterização com lâmpada incandescente de 100 W.....	34
3.3.4.3 – Análise e Discussão.....	35
3.4.1 – Misturas usando P3HT.....	35
3.4.2 – Experimentos Etapa 1.....	36
3.4.2.1 – Preparação dos filmes por spin coater.....	36
3.4.2.2 – Caracterização com lâmpada espectral de Hg 80 W .....	37
3.4.2.3 – Caracterização com luz solar direta.....	38
3.4.2.3 – Análise e Discussão.....	39
3.4.3 – Experimentos Etapa 2.....	39
3.4.3.1 – Preparando novas amostras .....	39
3.4.3.1 – Caracterização com lâmpada espectral de Hg 80 W .....	41
3.4.3.3 – Caracterização sob luz solar direta.....	41
3.4.3.4 – Curva característica de corrente versus tensão aplicada (I–V).....	42
3.4.3.5 – Análise e Discussão.....	45
3.5 – DADOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS III .....	46
3.5.1 – Experimentos Etapa 1.....	46

3.5.1.1 – Confeção das amostras usando PS e PMAM 1º grupo .....	46
3.5.1.2 – Caracterização usando lâmpada de Hg 80 W .....	47
3.5.1.2 – Caracterização sob luz solar .....	47
3.5.2.2 – Caracterização sob luz solar .....	49
3.5.2.3 – Curva característica corrente versus tensão (I–V).....	50
3.5.2.4 – Medida de espessura.....	53
3.5.3 – Experimentos Etapa 3.....	56
3.5.3.1 – Confeção das amostras com parte do FTO removido.....	56
3.5.3.2 – Caracterização das curvas (I–V ).....	57
3.5.3.3 - Análise e discussão .....	61
3.5.4 Caracterização dos Materiais por Microscopia de Força Atômica (AFM) .....	61
4 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	71
APÊNDICE 1 .....	77
Produções Bibliográficas .....	77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1 – Valores medidos de $V_{OC}$ e $I_{SC}$ , sob iluminação da lâmpada incandescente de 100 W, durante 5 minutos. ....	29
Tabela 3. 2 – Valores medidos de $V_{OC}$ e $I_{SC}$ , sob iluminação da lâmpada incandescente de 100 W, durante 5 minutos. ....	30
Tabela 3. 3 – Valores medidos de $V_{OC}$ e $I_{SC}$ , sob iluminação da lâmpada incandescente de 100 W, durante 5 minutos. ....	32
Tabela 3. 4 – Valores medidos de $V_{OC}$ e $I_{SC}$ , com iluminação da lâmpada incandescente de 100 W, para variação de iluminação para a amostra P4.....	32
Tabela 3. 5 – Valores de $V_{OC}$ e $I_{SC}$ , sob iluminação de lâmpada incandescente de 100 W durante 5 minutos. ....	35
Tabela 3. 6 – Medidas de $V_{OC}$ e $I_{SC}$ das amostras com contato feito com um ponto de prata. Sob lâmpada de Hg de 80 W durante 5 minutos. ....	38
Tabela 3. 7– Medidas de $V_{OC}$ e $I_{SC}$ das amostras com contato feito de prata, em forma de trilhas com concentração em um ponto. Sob lâmpada de Hg de 80 W durante 5 minutos.	38
Tabela 3. 8 – Resultados obtidos das medidas de $V_{OC}$ e $I_{SC}$ usando luz solar direta, durante 5 minutos. ....	38
Tabela 3. 9 – Medidas de $V_{OC}$ e $I_{SC}$ , para amostras iluminadas pela lâmpada Hg 80 W, aproximadamente, cinco minutos.....	41
Tabela 3. 10 – Valores de $V_{OC}$ e $I_{SC}$ , para amostras iluminada sob luz solar direta, expostas durante cinco minutos cada. ....	42
Tabela 3. 11 – Resultados das medidas de $I_{SC}$ e $V_{OC}$ , das amostras do 1º grupo sob iluminação de lâmpada, durante 05 minutos de exposição. ....	47
Tabela 3. 12 – Resultados para $I_{SC}$ e $V_{OC}$ , sob iluminação luz solar, por aproximadamente 05 minutos de exposição. ....	47
Tabela 3. 13 – Medidas realizadas para as amostras: A5, A6, A7, sob iluminação solar direta, durante 10 minutos. ....	49
Tabela 3. 14 – Medidas realizadas no dia 12/05/2009 das amostras sob iluminação solar direta usando lentes convergentes durante 10 minutos. ....	50
Tabela 3. 15 – Medidas realizadas no dia 18/05/2009 das amostras sob iluminação solar direta usando lentes convergentes durante 10 minutos. ....	50
Tabela 3. 16 – Medida dos pontos e a media medida dos filmes das camadas ativas, feitos com rotação de 5000 rpm. Valor apresentado para os pontos, e a diferença entre R e M... 55	
Tabela 3. 17 – Medida dos pontos e a media, dos filmes das camadas ativas, feitos com rotação de 6000 rpm. O valor apresentado para os pontos, e a diferença entre R e M. .... 55	

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 – Estrutura química do poliacetileno, mostrando as ligações alternadas em simples e duplas.....	6
Figura 2. 2 – Formação da estrutura do condutor poliacetileno (a) Formação de bandas distintas pela superposição de N orbitais, (b) aproximação da banda rígida para um número grande de orbitais.....	7
Figura 2. 3 – Estrutura de uma célula solar orgânica. A camada ativa pode compreender uma ou mais camadas semicondutoras, uma mistura de materiais ou a combinação destas duas estruturas. ....	8
Figura 2. 4 – Representação esquemática de um dispositivo fotovoltaico feito com uma camada de polímero entre dois eletrodos .....	8
Figura 2. 5 – Processos envolvidos na geração de corrente elétrica em um dispositivo fotovoltaico orgânico.....	9
Figura 2. 6 – Diagrama de níveis de energia de um dispositivo fotovoltaico orgânico. Sob iluminação, o elétron (e-) é jogado para o nível de maior energia LUMO, deixando uma lacuna (h+) no nível de menor energia HOMO (Criação do éxciton), que serão coletados pelos eletrodos. $\Phi_1$ : função trabalho do 1º eletrodo (transparente), $\Phi_2$ : função trabalho do 2º eletrodo, $\chi$ eletroafinidade, IP: potencial de ionização e $E_g$ : energia do gap.....	10
Figura 2. 7 – Diagrama esquemático do dispositivo fotovoltaico $\Phi_2$ / polímero/ $\Phi_1$ no escuro com o alinhamento dos níveis de Fermi a) e sob iluminação b), potencial de built-in ( $V_{bi}$ ) intrínseco em temperatura ambiente, esta próximo ao valor de tensão .....	12
Figura 2. 8 – Curva característica I-V de um dispositivo fotovoltaico orgânico no escuro e sob iluminação. Também é mostrado o ponto de corrente de curto circuito e tensão de circuito aberto. O retângulo pintado indica o fator de preenchimento (FF).....	13
Figura 2. 9 – Representação da estrutura química do PS $(C_8H_8)_n$ .....	15
Figura 2. 10 – Representação da estrutura química do PMMA $(C_5O_2H_8)_n$ .....	16
Figura 2. 11 – Representação da cadeia principal do PEDOT [25].....	17
Figura 2. 12 – Representação da estrutura química da interação entre o PEDOT e PSS [25]. .....	17
Figura 2. 13 – Estrutura química do P3HT $(C_{10}H_{18}S)_n$ [13].....	18
Figura 2. 14 – Foto da palmeira do Buriti (Mauritia Flexuosa), conhecida como Buritizeiro [21]. .....	19
Figura 2. 15 – Ilustração dos frutos maduros do Buriti: (a), aspecto da casca, (b), polpa de cor amarelada [21]......	19
Figura 2. 16 – Espectros de absorção da radiação UV dos filmes PS puro e PS:OB [40]. .	20

Figura 2. 17 – Espectros de absorção da radiação UV dos filmes PMAM puro e PMAM: OB [40].	21
Figura 3. 1 – (a) bomba de vácuo; (b) compressor de ar comprimido; (c) válvula de controle e (d) <i>spin coater</i> .	24
Figura 3. 2 – Equipamento de <i>spin coater</i> , instalado no laboratório LDCI vista lateral e frontal.	25
Figura 3. 3 – Sistema de caracterização de semicondutores <i>Keithley</i> 2400 laboratório LDCI.	25
Figura 3. 4 – Vista frontal do AFM, marca VEECO Innova.	26
Figura 3. 5 – Amostras confeccionadas com duas lâminas de substrato de vidro recoberto com FTO, baseada no modelo de Grätzel.	28
Figura 3. 6 – (a) Esquema da amostra confeccionada no substrato flexível de plástico (PET), (b) foto do substrato finalizado.	31
Figura 3. 7 – Amostra feita com substrato de PET após ser submetidos à fonte de lâmpada incandescente de 100 W por 20 minutos.	33
Figura 3. 8 – (a) Esquema da amostra para substrato de vidro recoberto com FTO, (b) foto da amostra finalizada.	34
Figura 3. 9 – (a) Geometria do eletrodo de Ag confeccionado em forma de ponto, e (b) geometria do eletrodo de Ag feito em forma de trilhas.	37
Figura 3. 10 – (a) Foto da amostra. (b) Estruturas das camadas dos dispositivos das novas amostras.	40
Figura 3. 11 – Ilustração do experimento realizado com uma amostra, tendo o contato desenhado com a geometria em forma de trilhas, camada ativa de PS: OB 47%.	42
Figura 3. 12 – Ilustração da polarização direta para amostras com P3HT, e gota de PEDOT/PSS, para medidas das curvas (I–V).	43
Figura 3. 13 – Curva I_V do dispositivo com camada ativa de PS:OB 47%. Corrente e tensão observadas; 0,03 uA e 0,9 Volts, respectivamente.	44
Figura 3. 14 – Curva I_V do dispositivo com camada ativa de OB puro + P3HT. Corrente e tensão observadas; 0,013 uA e 0,02 Volts, respectivamente.	44
Figura 3. 15 – Curva I_V do dispositivo com camada ativa de PS:OB 47%+P3HT. Corrente e tensão observadas; 0,012 uA e 1,1 volts, respectivamente.	45
Figura 3. 16 – Estruturas das camadas, e do contato de Ag, dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos, usado para o 2º grupo de amostras.	49
Figura 3. 17 – Curva I–V para o dispositivo com camada ativa de PS puro. No escuro e sob iluminação do laboratório LDCI.	51

Figura 3. 18 – Curva I–V para o dispositivo com camada ativa de PS:OB 47%. No escuro e sob iluminação do laboratório LDCI. ....	52
Figura 3. 19 – Curva I–V para o dispositivo com camada ativa de PMAM puro. No escuro e sob iluminação do laboratório LDCI. ....	52
Figura 3. 20 – Curva I–V para o dispositivo com camada ativa de PMAM:OB 35%. No escuro e sob iluminação do laboratório LDCI. ....	53
Figura 3. 21 – Risco feito no filme da amostra, onde a ponta do perfilômetro executou a varredura. ....	54
Figura 3. 22 – Medindo a diferença da altura entre os cursores (R - reference) e (M - measurement) para determinar a espessura do filme. ....	54
Figura 3. 23 – Geometria da lâmina de vidro, após corrosão do FTO. ....	56
Figura 3. 24 – Geometria das camadas do dispositivo. ....	57
Figura 3. 25 – Comparação das curvas I–V, para as amostras com camada ativa de PS puro e PS: OB 47%. ....	58
Figura 3. 26 – Comparação das curvas I–V, para as amostras com camada ativa de PMAM puro e PMAM:OB 35%. ....	59
Figura 3. 27 – Comparação das curvas I–V para as amostras com camada ativa de PS:OB 47%, no claro e escuro. ....	60
Figura 3. 28 – Comparação das curvas I–V para as amostras com camada ativa de PMAM:OB 35%, no claro e escuro. ....	60
Figura 3. 29 – Topografia da superfície do polímero PS puro, obtida por AFM, no modo contato, Representação tridimensional. Área (20 x 20) $\mu\text{m}$ . ....	62
Figura 3. 30 – Topografia da superfície do polímero PS: OB 47%, por AFM, modo contato, Representação tridimensional. Área (20 x 20) $\mu\text{m}$ . ....	63
Figura 3. 31 – Topografia da superfície do polímero PMAM puro, obtida por microscopia de força atômica no modo contato, Representação tridimensional. Área (20 x 20) $\mu\text{m}$ . ....	64
Figura 3. 32 – Topografia da superfície do polímero PAMAM: OB 35%, obtida por AFM no modo contato, Representação tridimensional. Área (20 x 20) $\mu\text{m}$ . ....	64
Figura 3. 33 – Topografia da superfície do polímero P3HT:OB puro obtida por AFM no modo contato, Representação tridimensional. Área (20 x 20) $\mu\text{m}$ . ....	65
Figura 3. 34 – Topografia da superfície do polímero P3HT+PS: OB 47%, obtida por AFM no modo contato, Representação tridimensional. Área (20 x 20) $\mu\text{m}$ . ....	66

## LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIACÕES

Ag – Prata

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

CHCL<sub>3</sub> – Clorofórmio

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> – Tolueno

E<sub>g</sub> – Energia de *gap* (Energia de banda proibida)

FTO – Óxido de estanho dopado com flúor, termo em inglês; *Tin Oxide doped with Fluorine*

FF – Fator de preenchimento, termo em inglês; *fill factor*

GPIB – General Purpose Interface Bus

HOMO – Orbital molecular mais alto ocupado, termo em inglês; *highest occupied molecular orbital*

ITO – Óxido de índio estanho, termo em inglês; *Indium Tin Oxide*

IPCE – Eficiência de conversão de fótons incidentes em elétrons. Eficiência quântica externa, termo em inglês; *Incident Photon Converted in Electron Efficiency*

I<sub>0</sub> – Intensidade de luz incidente em W/ m<sup>2</sup>

I<sub>SC</sub> – Corrente de curto circuito, termo em inglês; *current short circuit*

I–V – Corrente versus tensão aplicada

J<sub>SC</sub> – Densidade de fotocorrente de curto circuito, termo em inglês; *photocurrent density short circuit*

LUMO – Orbital molecular mais baixo desocupado, termo em inglês; *lowest unoccupied molecular orbital*

OB – Óleo de Buriti

OLED – Diodo emissor de luz orgânico, termo em inglês; *Organic light emitting devices*

OPV – Células orgânicas fotovoltaicas, termo em inglês; *Organic Photovoltaic*

PET – Poli (Tereftalato de Etila)

PEDOT – Poli (3,4-etileno dioxitiofeno)

PS – Poliestireno

PSS– Poli (Estireno-Sulfonato)

PMAM – Poli Metacrilato de Metila

P3HT – Poli (3-hexil tiofeno)

rpm – Rotação por minuto

TO - Óxido de estanho, termo em inglês; *Tin Óxide*

$T_m$  – Temperatura de fusão cristalina

$T_g$  – Temperatura de transição vítrea

UV – Ultravioleta

VIS – Visível

$V_{OC}$  – Tensão circuito aberto, termo em inglês; *Open-circuit voltage*

$V_{bi}$  – Potencial de built-in

$\eta$ – eficiência de conversão de potência

$\lambda$  – comprimento de onda

$\pi$  – orbital ligante

$\pi^*$ – orbital antiligante

$\phi$  – Função trabalho do material

# *Capítulo I*

## *Introdução*

# 1 – INTRODUÇÃO

Atualmente, um assunto muito debatido na esfera mundial é o problema da emissão de gases que provocam o efeito estufa. Essa questão relaciona-se, por exemplo, com o desvio do curso de um rio para formar barragem para construção de hidrelétrica, ou o uso de carvão ou diesel para o funcionamento de geradores de energia elétrica; todas essas ações têm forte contribuição para mudanças no ambiente natural.

Uma maneira eficaz de amenizar o impacto de tais ações sobre o meio ambiente consiste no aproveitamento da energia solar, que é uma fonte de energia renovável, tanto como fonte de calor, quanto de luz. O sol é responsável direta ou indiretamente pela maioria das fontes de energia utilizadas atualmente: a energia do sol é responsável pela evaporação; a radiação solar induz as circulações atmosféricas causando ventos necessários para a obtenção de energia eólica [1]. A energia luminosa pode ser transformada em energia elétrica, por meio das células solares. Na atualidade, é uma das alternativas energéticas mais promissoras para enfrentar os desafios dos próximos anos.

Por ser uma energia captada diretamente a partir da incidência dos raios solares, a energia produzida por células fotovoltaicas é uma tecnologia que não emite gases poluentes na atmosfera e não produz ruídos nem vibrações durante o processo de conversão.

Embora seja uma tecnologia relativamente antiga, a produção de energia por células fotovoltaicas não teve ainda grande expansão comercial devido ao elevado preço de implantação do sistema. Com a existência de grupo gerador movido a diesel mais barato, há um maior uso desse tipo de sistemas em lugares que não são atendidos pela rede de energia pública [2,3].

Tendo em vista esse cenário sócio econômico e também ambiental, existe a necessidade de se buscar novas tecnologias para a produção de células fotovoltaicas a custos mais acessíveis, viabilizando assim sua execução, tendo em vista que a energia solar é importante na preservação do meio ambiente por apresentar vantagens sobre as outras formas de obtenção de energia [4]. Para cada metro quadrado de coletor solar instalado evita-se a inundação de cinquenta e seis metros quadrados de terras férteis, para a construção de novas usinas hidrelétricas.

A energia solar fotovoltaica é a energia da conversão direta da luz em eletricidade (Efeito Fotovoltaico), que consiste no aparecimento de uma diferença de potencial nos

extremos de uma estrutura de material semiconductor produzido pela absorção da luz. A célula fotovoltaica é a unidade fundamental no processo de conversão [5].

As células solares orgânicas necessitam de muito menos energia para serem fabricadas que as de silício convencional, i.e., o consumo de energia gasto para fabricação de uma célula solar orgânica é muito pequeno, de forma que a energia por ela gerada será muito maior do que a gasta para a sua fabricação. A célula solar de silício possui um processo de fabricação com preços elevados inviabilizando sua fabricação em larga escala, devido aos gastos elevados de energia em sua produção. O impacto final no balanço de energia não é positivo, ou seja, se gasta muito mais energia para produzir a célula que a energia que ela é capaz de gerar em curto prazo.

A partir de uma reflexão sobre este cenário, observou-se que semicondutores orgânicos baseados em pequenas moléculas conjugadas e polímeros oferecem a oportunidade de produzir dispositivos com larga área e baixo custo, sobre substratos plásticos flexíveis [6,7]. Nesse campo, as misturas de polímeros (blendas poliméricas) ou a aditivação de polímeros produzem resultados interessantes. Um exemplo é o poliestireno (PS) e o poli-metacrilato de metila (PMAM), misturado com óleo de buriti (*Mauritia flexuosa*): o material modificado tem alta absorção entre 250 nm a 700 nm com o máximo em 320 nm [8]. Isto o torna um candidato promissor para os estudos fotovoltaicos. A partir da descoberta dos polímeros condutores e suas propriedades, as investigações sobre a possibilidade de empregá-los como matéria prima na construção de dispositivos fotovoltaicos foram intensificadas.

Com base nessas observações, optou-se por investigar misturas de PS e PMAM com óleo de buriti, a fim de construir e caracterizar dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Tais dispositivos podem ser construídos sobre substratos plásticos e em temperatura ambiente, desta forma sendo flexíveis e com baixo custo [9]. Entre os diversos materiais potencialmente interessantes para esse fim, encontra-se também o Poli (3-hexiltiofeno) (P3HT). Com base em várias referências [10,11] sobre o uso do P3HT misturado com nanopartículas e com C<sub>60</sub> (Fulereno), resolveu-se testar a mistura P3HT com óleo de Buriti.

Este trabalho consiste no estudo para o desenvolvimento e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos baseados no óleo de buriti, que apresenta propriedades ópticas de absorção, misturado com polímeros isolantes (PS e PMAM) e com o polímero semiconductor P3HT.

## 1.1 – OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento e a caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, a partir de polímero semicondutor ou de polímeros isolantes modificados pelo óleo de buriti.

## 1.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS E ORGANIZAÇÃO DO ESTUDO

1. Fazer deposição de filmes finos de blendas poliméricas a partir de mistura de polímeros isolantes PS e PMAM e do polímero semicondutor P3HT com óleo de buriti.
2. Montagem dos dispositivos em substratos de vidro e de plástico.
3. Caracterização elétrica dos dispositivos desenvolvidos através de: medidas diretas sob iluminação de lâmpadas e luz solar direta. Medidas das curvas I–V, no escuro e com iluminação do laboratório.
4. Caracterização morfológica dos filmes depositados por *spin coater*. Medir as espessuras dos filmes, e área ativa.

Ao longo desta pesquisa será mostrada a confecção, dos dispositivos que apresentaram algum comportamento fotovoltaico, ou aqueles que tiveram resultados interessantes. Várias tentativas foram feitas a fim de buscar aquelas que apresentassem resultados e comportamento satisfatório para um dispositivo fotovoltaico orgânico.

Este trabalho foi dividido em quatro capítulos. No capítulo dois, será feita uma revisão de alguns conceitos importantes sobre: dispositivos orgânicos, materiais utilizados e equipamentos de caracterização. No capítulo três, serão descritos os procedimentos experimentais e resultados, os quais serão subdivididos em dados experimentais I, II e III e em alguns casos subdivididos em etapas. Serão abordadas as técnicas utilizadas nas construções e caracterizações dos dispositivos. No capítulo quatro, serão apresentadas as conclusões e recomendações para trabalhos futuros.

# *Capítulo II*

## *Conceitos Básicos*

## 2 – CONCEITOS BÁSICOS

### 2.1 – POLÍMEROS CONDUTORES

O termo polímero é usado para designar macromoléculas formadas pela repetição de unidades chamadas de monômeros. Alguns polímeros ocorrem naturalmente, outros são sintetizados. Os polímeros sintéticos tiveram seu grande desenvolvimento no início do século 20, porém a grande maioria dos polímeros desenvolvidos nessa época era isolante. Na década de 50, surgiram os primeiros polímeros condutores extrínsecos, que eram polímeros isolantes incorporados com materiais portadores de cargas elétricas.

Nos anos 70, a equipe de Hideki Shirakawa *et al* [12] do instituto de Tecnologia de Tóquio produziu um filme de poliacetileno ( $[CH]_n$ ) de coloração prateada e que conduzia corrente, depois Shirakawa produziu um outro filme condutor de poliacetileno de coloração dourada e com maior condutividade após dopagem com iodo. Após as primeiras descobertas vários outros polímeros condutores foram desenvolvidos. A descoberta das propriedades elétricas do poliacetileno laureou Heeger, McDiarmid e Shirakawa com o prêmio Nobel de química em 2000 [12].

Os polímeros condutores também são chamados de metais sintéticos por possuírem propriedades elétricas, ópticas e magnéticas semelhantes aos metais e semicondutores.

Os semicondutores orgânicos são polímeros cuja estrutura principal é composta por carbono. São semicondutores porque possuem ligações simples e duplas alternadas. A figura 2.1 mostra a estrutura química do condutor orgânico poliacetileno, cuja estrutura é a mais simples.

A sobreposição de dois níveis eletrônicos (orbitais) cria separações nos níveis de energia, formando um orbital ligante ( $\pi$ ) e um antiligante ( $\pi^*$ ), que podem ser chamados de banda de valência e banda de condução respectivamente. Os orbitais podem ser classificados de duas formas: orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO) e orbital molecular mais alto ocupado (HOMO).



Figura 2. 1 – Estrutura química do poliacetileno, mostrando as ligações alternadas em simples e duplas.

Semelhante aos semicondutores inorgânicos, os semicondutores orgânicos possuem dois elétrons em cada nível de energia com *spin* oposto, formando ao longo da cadeia, os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$ , com banda similar aos inorgânicos [13]. Na figura 2.2 o orbital  $\pi$  corresponde à banda de valência (BV) e o orbital  $\pi^*$  a banda de condução (BC).

Em temperatura de 0K, todos os estados eletrônicos da banda BV estão ocupados, enquanto que os da BC estão desocupados. O espaço entre a BC (LUMO) e BV (HOMO) é chamado de Energia de banda proibida ( $E_g$ ).

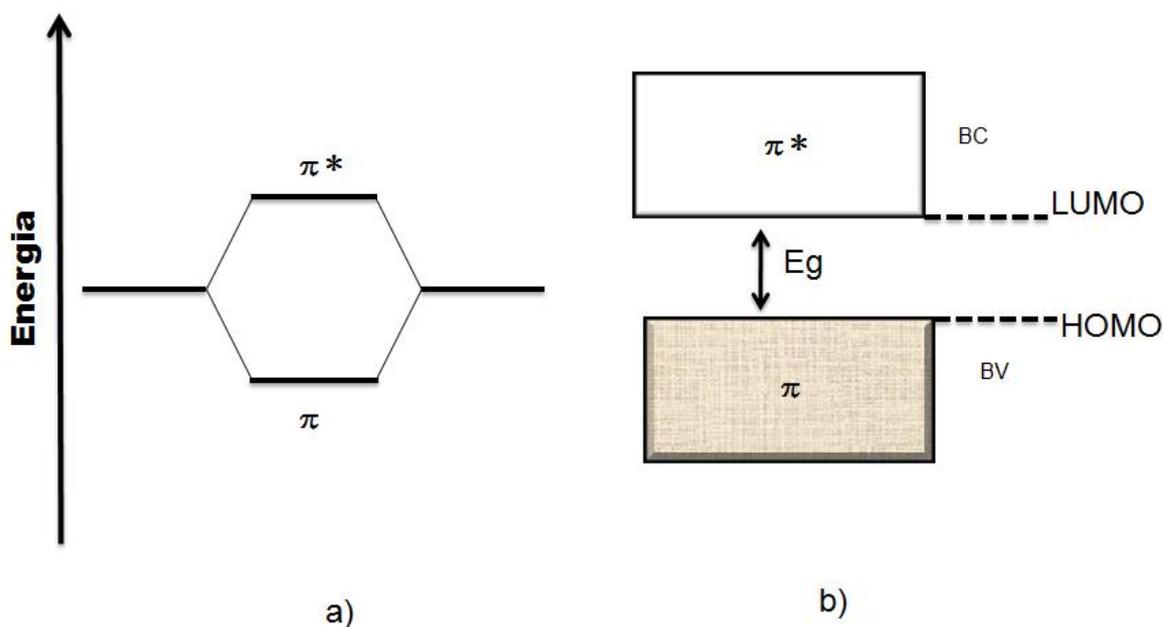


Figura 2. 2 – Formação da estrutura do condutor poliacetileno. (a) Formação de bandas distintas pela superposição de N orbitais, (b) aproximação da banda rígida para um número grande de orbitais.

## 2.2. – DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS

Os dispositivos fotovoltaicos transformam energia luminosa em energia elétrica. São divididos em duas classes de acordo com a aplicação tecnológica. Detectores de luz como os fotodetectores e fotocondutores e células solares, que convertem luz em energia elétrica [14, 15]. A conversão da luz solar em energia elétrica nas células solares depende da geração de cargas positivas e negativas, e da captura das mesmas pelos eletrodos antes das recombinações dos pares elétrons – lacunas.

O dispositivo fotovoltaico orgânico é composto de uma camada ativa ensanduichada entre dois eletrodos com diferentes funções trabalho. Para melhor captação da luz, um dos eletrodos tem que ser transparente. Os materiais mais usados como eletrodo

transparente são: o óxido de estanho (TO), o óxido de estanho índio (ITO) e óxido de estanho dopado com flúor (FTO) [14]. O outro eletrodo pode ser feito de alumínio, cálcio, ouro, prata, cobre etc. A figura 2.3 mostra o esquema de um dispositivo fotovoltaico orgânico (célula solar orgânica).

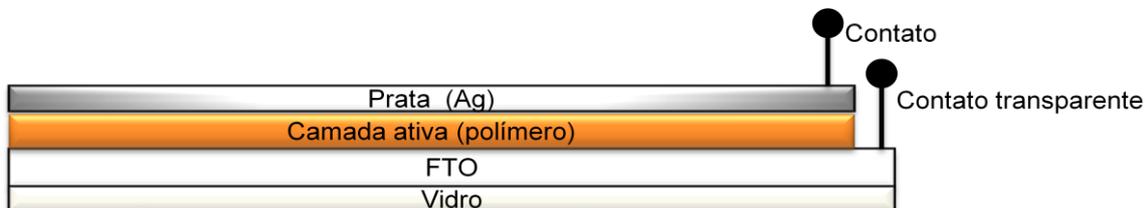


Figura 2. 3 – Estrutura de uma célula solar orgânica. A camada ativa pode compreender uma ou mais camadas semicondutoras, uma mistura de materiais ou a combinação destas duas estruturas.

Quando a camada ativa é iluminada por alguma fonte de luz através do eletrodo transparente, a energia luminosa é transferida aos elétrons que estão no nível HOMO. Os elétrons absorvem a energia do fóton e são promovidos para o nível LUMO, criando assim uma lacuna no nível HOMO. O éxciton é definido como o par elétron-lacuna ligado pela atração Coulombiana e é chamado de “éxciton Wannier” [16].

A figura 2.4 mostra a seção transversal de um dispositivo fabricado da maneira mais simples, contendo uma camada de polímero entre dois eletrodos. A área ativa é a parte da sobreposição do filme da camada ativa, com o filme do eletrodo de contato de prata. Um dos eletrodos deve ser transparente à entrada de luz, neste caso o FTO.

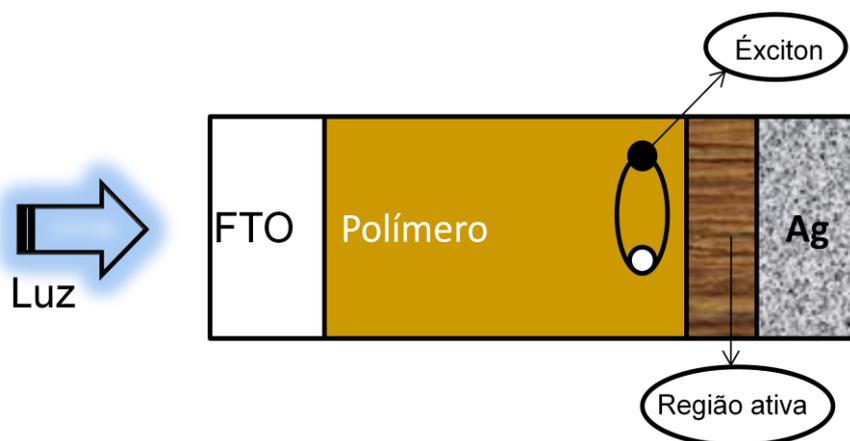


Figura 2. 4 – Representação esquemática de um dispositivo fotovoltaico feito com uma camada de polímero entre dois eletrodos.

O processo de geração de fotocorrente em dispositivos orgânicos fotovoltaicos segue os seguintes passos mostrados na figura 2.5.

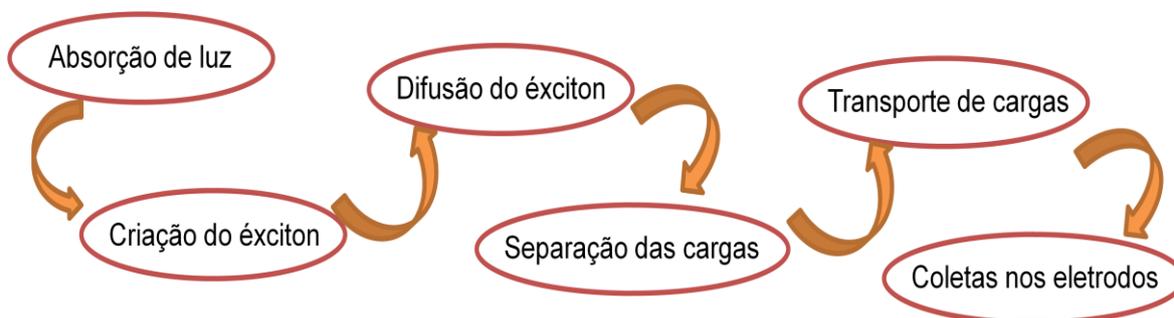


Figura 2. 5 – Processos envolvidos na geração de corrente elétrica em um dispositivo fotovoltaico orgânico.

Apesar dos polímeros conjugados apresentarem alto coeficiente de absorção, em torno de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , somente parte da luz é absorvida e será convertida em pares elétrons-lacunas. Esses pares elétrons - lacunas contribuirão para a fotocorrente, a qual ainda depende da espessura da camada ativa polimérica.

O comprimento de difusão de um éxciton em polímeros conjugados é cerca de 10 nm, devido a isso, a espessura da camada ativa possui influência direta sobre o funcionamento do dispositivo. Dispositivo com camada ativa muito espessa apresenta resistência à movimentação dos portadores de cargas, impedindo que as cargas positivas e negativas sejam coletadas em seus respectivos eletrodos.

Para ter um dispositivo com bom desempenho deve se construir camada ativa na ordem de dezenas de nanômetros. Os éxcitons devem ser criados nas proximidades das interfaces do metal/camada ativa, (região ativa, mostrado na figura 2.4) onde possa existir maior efeito de alto campo elétrico, favorecendo assim a dissociação dos éxcitons [17].

Para haver uma diferença de potencial é necessário que os portadores sejam coletados pelos respectivos eletrodos antes de se recombinarem. A dissociação do éxciton ocorre em região de alto campo elétrico, geralmente na interface metal-polímero. A figura 2.6 mostra um diagrama de energia para o dispositivo fotovoltaico orgânico sob iluminação.

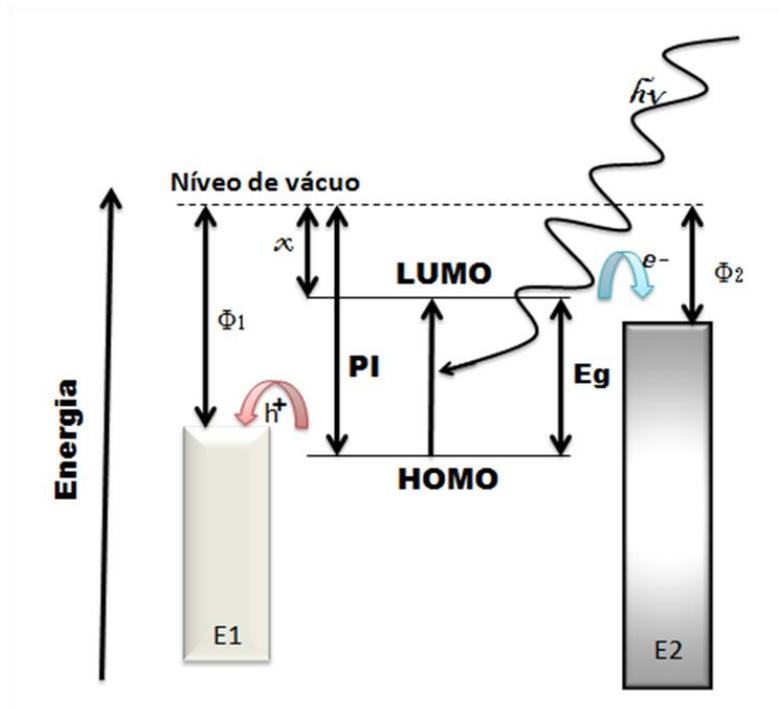


Figura 2. 6 – Diagrama de níveis de energia de um dispositivo fotovoltaico orgânico. Sob iluminação, o elétron ( $e^-$ ) é jogado para o nível de maior energia LUMO, deixando uma lacuna ( $h^+$ ) no nível de menor energia HOMO (Criação do éxciton), que serão coletados pelos eletrodos.  $\Phi_1$ : função trabalho do 1º eletrodo (transparente),  $\Phi_2$ : função trabalho do 2º eletrodo,  $\chi$  eletroafinidade, IP: potencial de ionização e  $E_g$ : energia do gap.

## 2.3 – CARACTERIZAÇÃO DO DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO

Para fazer comparações e caracterizar os dispositivos, alguns parâmetros são importantes para determinar a eficiência entre os diferentes tipos de camada ativa dos dispositivos. Por meio do espectro dinâmico ou resposta espectral, teremos a eficiência quântica externa (IPCE). Para obterem-se os valores de: tensão circuito aberto ( $V_{OC}$ ), corrente de curto circuito ( $I_{SC}$ ), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de potência ( $\eta$ ), foram usados os valores retirados das curvas características I – V no escuro e sob iluminação [18].

### 2.3.1– Eficiência quântica externa (IPCE%)

Para se obter a resposta espectral ou espectro dinâmico, a amostra é submetida a um feixe de luz monocromática de vários comprimentos de onda, sem a aplicação de

tensão. A eficiência quântica externa é a razão entre a densidade de fotocorrente de curto circuito ( $J_{SC}$ ) medida e a intensidade de luz monocromática que incide sobre a amostra, conforme mostra a equação 2.1.

$$IPCE(\%)=1024 \frac{J_{sc}}{I_0 * \lambda} \quad (2.1)$$

Onde:

$J_{SC}$  é a densidade de fotocorrente de curto circuito, dada em  $\mu A/cm^2$

$\lambda$  é o comprimento de onda em nm.

$I_0$  é a intensidade de luz incidente em  $W/m^2$

1024 é o fator de conversão de energia em comprimento de onda [18].

Portanto o IPCE é um valor de medida de eficiência para os dispositivos fotovoltaicos.

### 2.3.2 – Tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ) e Corrente de curto circuito ( $I_{SC}$ )

Quando os materiais orgânicos das camadas ativas são colocados em contato com o eletrodo inorgânico, existe um balanceamento de cargas entre os materiais de diferentes funções trabalhos, até que o equilíbrio seja atingido. Nesta situação há um nivelamento dos níveis de energia de Fermi dos materiais, e um campo elétrico intrínseco é criado na interface do dispositivo.

Em um dispositivo sob iluminação, depois da dissociação dos éxcitons, as cargas são transportadas para os eletrodos, pelo campo elétrico intrínseco que irá aumentar a energia do eletrodo de menor função trabalho ( $\Phi_1$ ), e diminuir a energia de Fermi do eletrodo de maior função trabalho ( $\Phi_2$ ), quase atingindo a condição de banda plana, criando uma diferença de potencial definida como tensão de circuito aberto  $V_{OC}$ .

A figura 2.7 mostra o diagrama esquemático de um dispositivo fotovoltaico. A tensão de circuito aberto  $V_{OC}$  pode ser obtida da curva característica I–V de um dispositivo sob iluminação quando a corrente é zero.

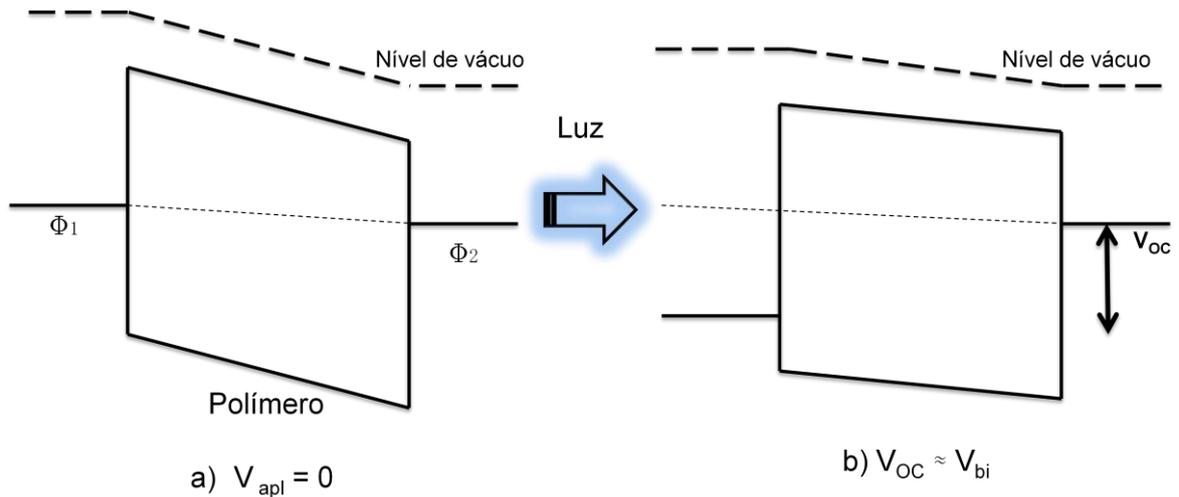


Figura 2. 7 – Diagrama esquemático do dispositivo fotovoltaico  $\Phi_2$ / polímero/ $\Phi_1$  no escuro com o alinhamento dos níveis de Fermi a) e sob iluminação b), potencial de built-in ( $V_{bi}$ ) intrínseco em temperatura ambiente, esta próximo ao valor de tensão.

Em temperaturas baixas, a iluminação poderá trazer a condição de banda plana e a tensão de circuito aberto  $V_{OC}$  será igual ao potencial de *built in* ( $V_{bi}$ ). Este potencial é definido como a diferença de função trabalho entre os eletrodos em temperatura ambiente, pois a condição de banda plana não é totalmente atingida, e uma pequena correção deve ser adicionada ao  $V_{OC}$  para obter o  $V_{bi}$  [14].

O valor da corrente elétrica máxima que atravessa o dispositivo quando iluminado, sem nenhuma tensão aplicada, é chamado de corrente de curto circuito ( $I_{SC}$ ).

Para definir a densidade de fotocorrente ( $J_{SC}$ ), utiliza-se o valor de  $I_{SC}$  dividido pela área ativa do dispositivo.

### 2.3.3 – Curva característica I–V

Através da curva I–V temos a resposta elétrica do dispositivo fotovoltaico. A figura 2.8 mostra a curva característica I–V, no escuro e sob iluminação de um dispositivo ideal fotovoltaico. No escuro a curva de resposta é semelhante à de um diodo retificador, quando a corrente só aparece para a tensão direta. Sob iluminação a curva de  $I_{SC}$  desce para o terceiro e quarto quadrante. Na polarização direta o eletrodo de maior função trabalho é polarizado positivamente e o de menor função trabalho é polarizado negativamente [18,19].

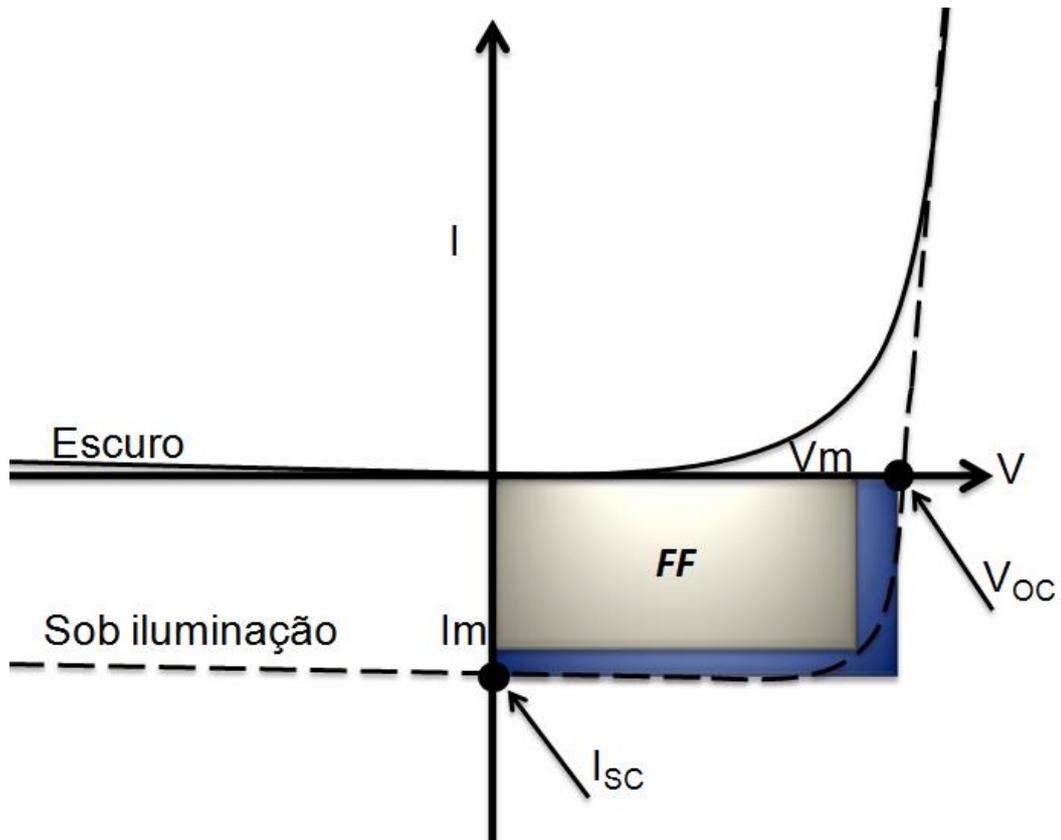


Figura 2. 8 – Curva característica I-V de um dispositivo fotovoltaico orgânico no escuro e sob iluminação. Também é mostrado o ponto de corrente de curto circuito e tensão de circuito aberto. O retângulo pintado indica o fator de preenchimento (FF).

### 2.3.4 – Fator de preenchimento (FF) e Conversão de Potencia ( $\eta$ )

A quantidade máxima de energia elétrica extraída do dispositivo fotovoltaico é determinada pelo fator de preenchimento (FF), ou seja, é a razão entre a potência máxima fornecida pelo dispositivo fotovoltaico e a potência nominal do mesmo. Na figura 8 o fator de preenchimento é representado pela razão entre as áreas do retângulo cinza, (representa a potência máxima, que o dispositivo fornece) pela área do retângulo azul, (representa a potência nominal). Assim, a equação 2.2 mostra a relação matemática para a obtenção do FF.

$$FF = \frac{V_m * I_m}{V_{oc} * I_{sc}} \quad (2.2)$$

Onde  $V_m$  e  $I_m$  são as intersecções da curva I-V com a potência máxima do retângulo.

Para aplicação de um dispositivo fotovoltaico, como células solares, um dos focos de interesse é a potência elétrica extraída, que é determinada pela eficiência de conversão de potência ( $\eta$ ). Para encontrar este valor, divide-se o valor da potência máxima gerada pela célula ( $P$ ) pela potência da luz incidente ( $P_{in}$ ). A expressão para o cálculo de  $\eta$  é mostrada na equação 2.3.

$$\eta = \frac{P}{P_{in}} = \frac{V_m * I_m}{I_0} \quad (2.3)$$

Onde  $I_0$  é a intensidade de luz incidente sobre a célula solar. Usando a equação 2.2 para calcular o FF, temos a equação 2.4.

$$\eta = FF \frac{J_{sc} * V_{oc}}{I_0} \quad (2.4)$$

## 2.4 – POLÍMEROS UTILIZADOS

Os polímeros sintéticos são produtos químicos obtidos sinteticamente que apresentam cadeias longas e dentre eles podemos encontrar materiais importantes para o uso em engenharia.

As propriedades dos polímeros dependem muito do tipo de monômero que o originaram. Outros fatores que influenciam suas propriedades são o tipo de reação empregada para sua obtenção e a técnica de preparação. Podemos citar três tipos de reações a partir das quais se podem produzir um polímero: a poliadição, policondensação e a modificação química de outro polímero [20].

### 2.4.1 – Polistireno (PS)

O PS é uma resina termoplástica, foi descoberto em 1831. Apesar de ter sido proposto para uso logo após sua descoberta, demorou a ser colocado no comércio. Isto ocorreu porque a polimerização do monômero não era controlada e ocorria muito rapidamente, dificultando o carregamento e a estocagem dos monômeros. A representação da estrutura química do PS pode ser vista na figura 2.9 [21].

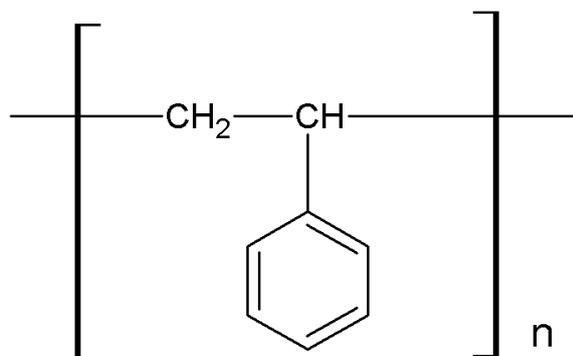


Figura 2. 9 – Representação da estrutura química do PS (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>.

O PS é um dos plásticos mais utilizados no Brasil, cuja aplicação pode se estender a diversos tipos de utensílios para uso domésticos. Em uso na fabricação de objetos tais como: brinquedos, escovas, embalagens rígidas para cosméticos, no isolamento ao frio, na embalagem de equipamentos, em pranchas flutuantes, em painéis para a indústria automobilística e produtos para a indústria de eletro-eletrônico, etc.

Suas características marcantes são rigidez semelhante ao vidro, alta resistência química, baixa resistência a solventes orgânicos, baixa resistência a intempéries, boa condição de isolamento térmico e elétrico, relevante sensibilidade à luz, incolor e transparente [21]. Frente ao calor é classificado como termoplástico de uso geral. Trata-se de um polímero de baixo custo e de fácil aquisição. No Brasil, os principais fabricantes são a BASF do Brasil que produz o PS com o nome comercial de *Plystirol*, e a Monsanto do Brasil, que o fabrica com o nome comercial de *Lustrex*. Possui temperatura de fusão cristalina (T<sub>m</sub>) 235 °C e temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) de 100 °C [20].

#### 2.4.2 – Poli metacrilato de metila (PMAM)

É um polímero amorfo, linear, sua síntese é por adição e requer um centro ativo como iniciador. Possui características ópticas e mecânicas, resistentes aos ácidos orgânicos [21, 22]. A representação da estrutura química pode ser vista na figura 2.10.

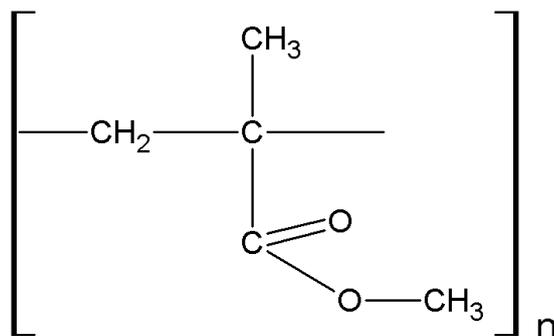


Figura 2. 10 – Representação da estrutura química do PMMA (C<sub>5</sub>O<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>.

Também conhecido como plástico acrílico, esse termoplástico é um polímero sintético de origem petroquímica assim como o PS, cujas principais características são: transparência, boa resistência química, resistente a impactos e a intempéries.

É um polímero considerado de baixo custo e de fácil aquisição. No Brasil destacam-se como fabricantes a C.P. Bahia e a *Rohm & Haas* que produzem, respectivamente, o *Acrigel* e o *Acryloid*.

O PMAM é usado em placas para sinalização de tráfego em estradas, nas indústrias automobilísticas, de aviação e na construção civil. É vastamente empregado na fabricação de fibras ópticas e em eletro-eletrônicos, além disso, o PMAM tem sido utilizado na ortopedia desde sua síntese. Pesquisa na área da eletrônica orgânica está sendo desenvolvida [22,23] e também na área da medicina, como na estética e em outras aplicações na área da saúde. [24,25].

Possui temperatura de fusão cristalina (T<sub>m</sub>) 160 °C e temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) de 105 °C.[20].

### 2.4.3 – Poli(3,4-Etileno Dioxitiofeno)/Poli(Estireno-Sulfonato) (PEDOT/PSS)

As pesquisas sobre polímeros condutores têm atraído cientistas e grandes empresas. Ao longo desta década, grandes descobertas foram realizadas em relação aos polímeros condutores [26].

Cientistas da *Bayer AG* [27, 28] contribuíram para o desenvolvimento do Poli (3,4-etileno dioxitiofeno) (PEDOT) que apresenta propriedades e características interessantes mesmo em seu estado dopado. A cadeia principal está representada na figura 2.11.

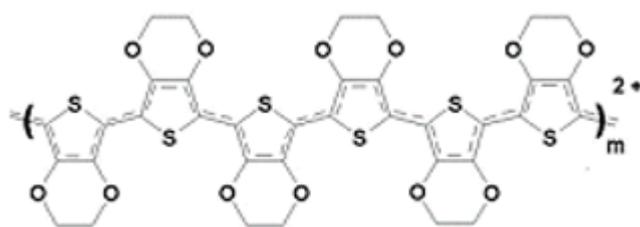


Figura 2. 11 – Representação da cadeia principal do PEDOT [28].

O PEDOT possui alta condutividade, contudo não é solúvel em água. Para torná-lo solúvel foi adicionado o poli (estireno sulfonado) (PSS), assim, as altas taxas de condutividade foram perdidas no processo de dopagem. Apesar disto, a combinação do PEDOT/PSS, ilustrado na figura 2.12, resultou em um polímero com características e condições favoráveis, tornando simples a deposição dos filmes.

O PEDOT/PSS é apresentado em solução azul escuro e possui condutividade máxima de 10 S/ cm (depende da espessura e do processo de confecção do filme). Mostra alta taxa de absorção luminosa entre 900 nm e 2000 nm [28].

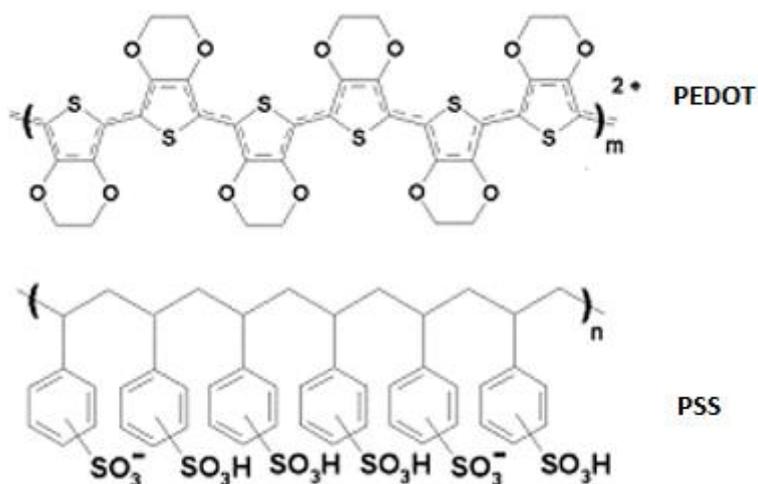


Figura 2. 12 – Representação da estrutura química da interação entre o PEDOT e PSS [28].

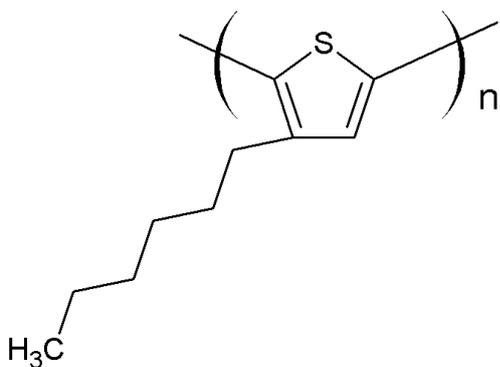
O PEDOT/PSS é um exemplo de polímero condutor comercial que atraiu usuários e pesquisadores em vários países. Atualmente, existem vários estudos de dispositivos orgânicos para aplicações em células solares que utilizam o PEDOT/PSS [30-32]. Seu uso

em pesquisas se estende a outros dispositivos orgânicos como OLEDs, sensores, transistores, etc [32, 33].

#### 2.4.4 – Poli (3-hexiltiofeno) (P3HT)

O P3HT é um polímero sintético semicondutor tipo p, fabricado e comercializado pela Aldrich<sup>®</sup>, possui alto peso molecular. Sua estrutura, com grades régio-regulares favorece os estudos para aplicações em células fotovoltaicas orgânicas (OPV). Possui propriedades fotoluminescentes na faixa de comprimento de onda 450 nm e 575 nm [34]. Também pode ser combinado com outro tipo de polímeros para aplicações em células solares [35-37]. O transporte de cargas majoritário é de lacunas.

A Solução do P3HT pode ser solubilizada em clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>). Além deste solvente, o P3HT pode ser diluído em tolueno (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>), tri-cloro-benzeno, cloro-benzeno, e xylene solúvel. A estrutura química pode ser vista na figura 2.13.



**Figura 2. 13** – Estrutura química do P3HT (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>S)<sub>n</sub>.

#### 2.4.5 – Óleo de Buriti (*Mauritia Flexuosa* L.) – OB

A palmeira do buriti (*Mauritia flexuosa* L.) aparece em regiões de várzea e brejo e é comumente encontrada na região da Amazônia. A figura 2.14 ilustra a foto da palmeira do buritizeiro. Tanto as palmeiras como os frutos são muito utilizados pelas pessoas que moram nas regiões ribeirinhas, por exemplo, para fazer coberturas de casas com as folhas ou para extrair a polpa dos frutos para o uso na alimentação.

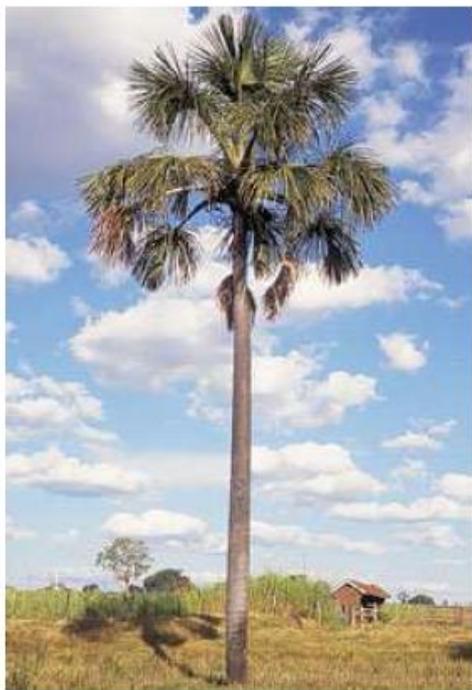


Figura 2. 14 – Foto da palmeira do Buriti (*Mauritia Flexuosa*), conhecida como Buritizeiro [21].

A palmeira do buritizeiro costuma ter altura de até cinquenta metros. A média de frutos colhidos em todos os cachos varia de quinhentos a oitocentos frutos. O fruto do buriti apresenta forma arredondada e elíptica, mede aproximadamente de quatro a seis centímetros de diâmetro, com peso variando entre vinte e cinco a quarenta gramas. A figura 2.15 ilustra o fruto do buritizeiro, também pode ser observada a cor amarelada da polpa.



Figura 2. 15 – Ilustração dos frutos maduros do Buriti: (a), aspecto da casca, (b), polpa de cor amarelada [21].

Estudos desenvolvidos por Moreira *et al* [38- 40] mostram propriedades ópticas de absorção da radiação eletromagnética na faixa do ultravioleta e do visível solar (UV-VIS).

Durães *et al*, [39] estudando as soluções do OB diluída em clorofórmio, observaram grau de absorção de radiação UV-VIS na faixa de 245, 248 e 276 nm. Também foram avaliadas a incorporação do OB em matrizes de PMAM e PS, que apresentaram níveis de absorção em comprimentos de onda maiores do que 276 nm.

A figura 2.16 mostra os espectros de absorção da radiação ultravioleta (UV) dos filmes de PS e PS com OB, nas proporções estudadas. Observa-se, nesses espectros, que o filme de PS sem o OB apresenta absorção insignificante nessa região do espectro eletromagnético. Esse material mostra uma pequena banda de absorção entre 250 nm. Nos espectros do material polimérico misturado com OB, percebe-se um aumento da absorção da radiação como consequência do aumento do teor de OB nas amostras. Esta absorção é indicada por uma banda larga e intensa, entre 275 nm e 375 nm, que se desloca para comprimentos de onda maiores, à medida que a concentração do óleo aumenta nos materiais compostos [40].

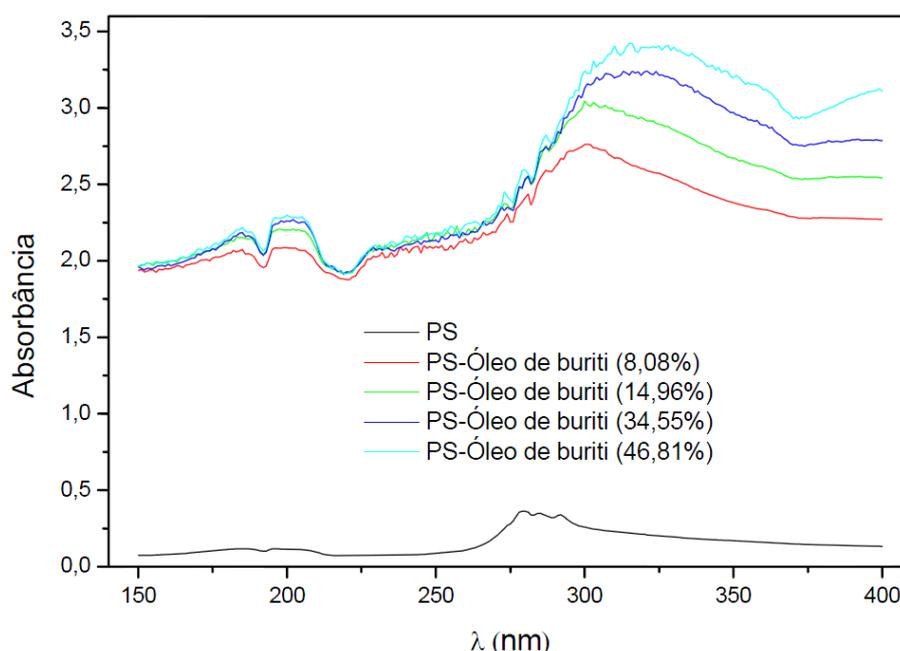


Figura 2. 16 – Espectros de absorção da radiação UV dos filmes PS puro e PS:OB [40].

A figura 2.17 mostra os espectros de absorção da radiação UV dos filmes de PMAM puro e PMAM: OB, nas proporções estudadas. O estudo de espectroscopia por absorção na região do UV mostrou que o OB proporcionou uma elevação de até 400% na absorção da radiação pelo PMAM misturado com OB. Este aumento ocorreu regularmente

com o teor do dopante, exceto para o material com maior percentual do óleo, onde, provavelmente, a sua maior quantidade tenha dificultado a incorporação no PMAM.

Como consequência da incorporação do OB na matriz de PMAM foi observada uma banda larga de absorção entre 260 nm e 380 nm, que sofreu deslocamento para comprimentos de onda maiores, acompanhando o aumento no teor de óleo das amostras. Nota-se, portanto, que o comportamento das amostras de PMAM OB é semelhante ao dos materiais PS: OB, com exceção da inversão de absorção dos filmes feitos com percentuais do OB de 34,55 e 46,81 % nos filmes de PMAM.

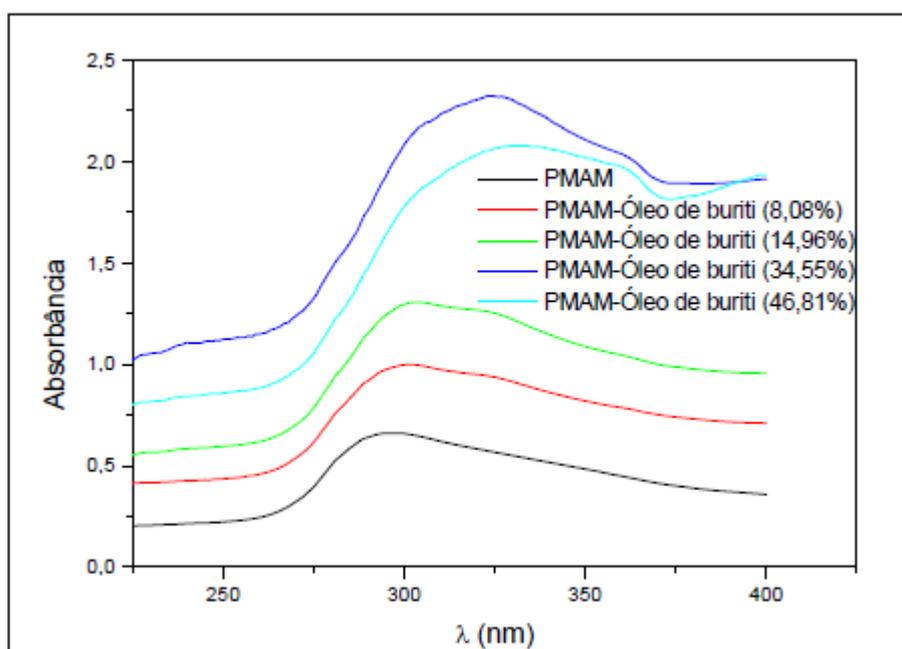


Figura 2. 17 – Espectros de absorção da radiação UV dos filmes PMAM puro e PMAM: OB [40].

# *Capítulo III*

## *Procedimentos Experimentais e Resultados*

## 3 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS

### 3.1 – MATERIAIS

Escolheu-se trabalhar com substrato de vidro por que é transparente, fornece sustentação mecânica, não se degrada com o calor, permite a entrada de luz no dispositivo e possui uma camada condutora com resistência relativamente baixa. As resistências das lâminas foram medidas com multímetro digital comum e apresentaram um valor em torno de 41-70  $\Omega/\square$ . A resistência desses substratos muda de acordo com o processo de deposição dos filmes de FTO [41, 42]. Também foram usados substratos flexíveis de plástico (PET) no tamanho de 2 cm x 3 cm.

Os polímeros condutores usados foram o PEDOT/PSS e o P3HT. Usou-se o PEDOT/PSS para fazer um dos eletrodos. O P3HT foi usado misturado com o óleo de buriti para fazer um tipo de camada ativa. Trabalhou-se com misturas de polímeros isolantes PS e PMAM com OB preparadas no Laboratório de Polímeros do Instituto de Química da UnB. Usou-se misturas com concentrações de 8% e 47% de OB na matriz de PS e misturas com 35% de OB na matriz de PMAM, conforme descrito por J.R. Durães em [40].

Para fazer o eletrodo superior usou-se a tinta condutora de prata, marca INK SILVER (tinta 100% prata), com pureza da prata 99% e tamanho da partícula de prata 0,5 a 7,0  $\mu\text{m}$ , dissolvidas em solvente e um verniz de alta aderência (NOS/002). Em algumas amostras usou-se também o grafite de um lápis HB.

### 3.2 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

#### 3.2.1 – Multímetros

Para fazer as medidas elétricas diretas de  $I_{SC}$ , empregou-se o uso do multímetro analógico ET-3021, porque possuía escala de até micro ampére. Para as medidas diretas de resistência série e de  $V_{OC}$  usou-se o multímetro digital, modelo ET-2042C.

#### 3.2.2 – *Spin coater*

Os filmes finos foram preparados utilizando um conjunto de equipamento que compõe o *spin coater* (Laureal modelo WS- 400B-6NPP/LITE) do Laboratório de Dispositivo e Circuitos Integrados da UnB (LDCI), mostrado na figura 3.1.



**Figura 3. 1** – (a)bomba de vácuo; (b) compressor de ar comprimido; (c) válvula de controle e (d) *spin coater*.

O equipamento de *spin coater* consiste em um conjunto composto de bomba de vácuo, compressor de ar comprimido, regulador de pressão e o *spin coater*, que possui compartimento feito de teflon. Acoplado ao *spin coater* há um *display* de cristal liquido (LCD) para visualização dos programas realizados.

Tem-se até 20 programas de processamentos (A até T), contendo até 51 etapas cada um, que podem ser armazenados definitivamente na memória, caso haja possibilidade de modificar o programa posteriormente. Cada etapa do programa inclui tempo total de duração da deposição, velocidade de rotação do substrato em rpm e aceleração/desaceleração. São possíveis rotações de até 11.000 rpm.

Na figura 3.2 há uma foto mostrando a lateral e parte da frente do compartimento onde o substrato é colocado no momento da centrifugação. Ao lado do *spin coater* pode ser visualizado o *display* de LCD programável acoplado.



Figura 3. 2 – Equipamento de *spin coater*, instalado no laboratório LDCI vista lateral e frontal.

### 3.2.3 – Sistema de caracterização de semicondutores (Curva I–V)

As curvas I–V das amostras foram obtidas com um sistema de caracterização de semicondutores *Keithley* modelo 2400, mostrado na figura 3.3, o qual permite aplicar tensões entre 1  $\mu\text{V}$  e 1100 V e medir a corrente entre 10 pA e 1,05 A.

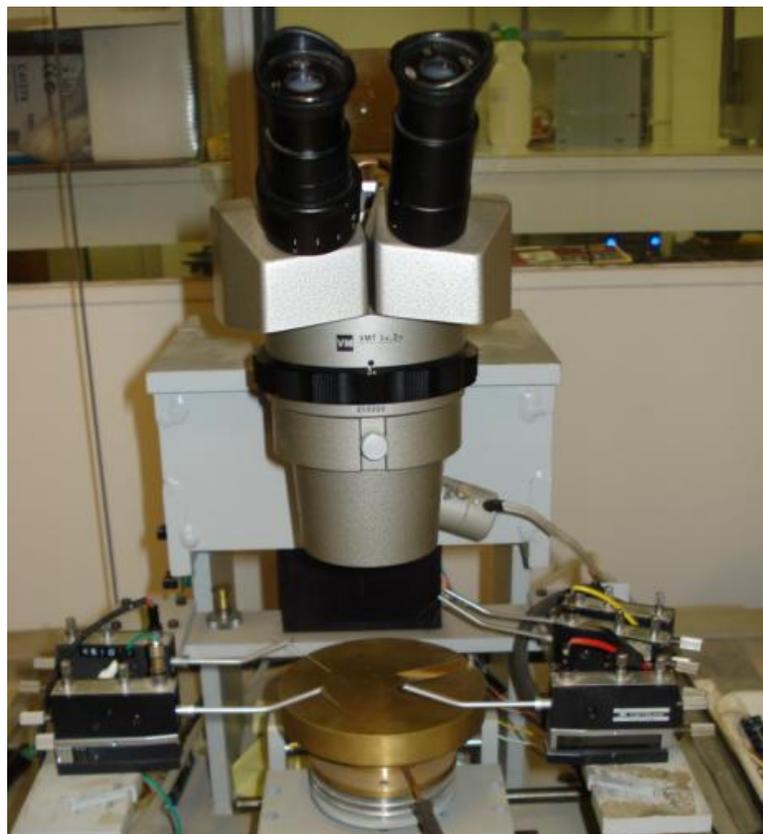


Figura 3. 3 – Sistema de caracterização de semicondutores *Keithley* 2400 laboratório LDCI.

Todo o processo de medidas é controlado através de um microcomputador, que é conectado aos equipamentos através de uma interface paralela (General Purpose Interface Bus (GPIB), que controla os equipamentos, coleta e armazena os dados. O programa usado para este fim é o *software LABVIEW 6.1*

### 3.2.4 – Microscopia de Força Atômica (AFM)

A caracterização morfológica dos filmes das camadas ativas foi obtida em um equipamento de medidas de microscopia de força atômica AFM, marca VEECO DInnova, (figura 3.4) com ponteira de nitrato de silício (forma em V), com constante de mola de 0,58 N/m. Todas as imagens foram obtidas em modo contato (512 x 512 pixel) e taxa de varredura de 1 Hz.



Figura 3. 4 – Vista frontal do AFM, marca VEECO Innova

Os filmes caracterizados por AFM consistiram em camadas ativas feitas com soluções de PS puro, PS:OB 47%, PMAM puro, PMAM:OB 35%, P3HT:OB puro e P3HT: PS: OB 47%, depositadas sobre substrato de vidro recoberto com FTO por *spin coating* e com rotação de 7000 rpm por 40 segundos.

### **3.3 – DADOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS I**

#### **3.3.1 – Experimentos Etapa 1**

Nesta etapa utilizou-se a metodologia adaptada a partir da descrição da montagem da célula solar de Grätzel [43]. Essa célula é também conhecida como célula solar de corante. Nessa célula, a geração de energia é produzida por um efeito eletroquímico [44]. Para cada amostra, foram usadas duas lâminas de vidro tamanho 1 cm x 2,5 cm recoberto com FTO. Os substratos foram utilizados conforme retirados das embalagens, ou seja, não passaram por nenhum tipo de limpeza.

##### **3.3.1.1 – Procedimentos para preparação dos eletrodos**

Para um dos eletrodos usou-se o grafite, que foi obtido a partir de um lápis para desenho HB. No lado do substrato contendo o FTO pintou-se a lâmina com o lápis. Para o outro eletrodo foi usado uma solução PEDOT/ PSS. As amostras foram confeccionadas manualmente e as deposições foram feitas com pincel comum. A solução de PEDOT/ PSS ficou agitando durante 2 horas antes da deposição sobre o substrato, a fim de obter-se uma solução mais homogênea. Devido o filme de PEDOT/PSS ser espesso, o processo de secagem a temperatura ambiente foi demorado. Assim, após a pintura, se fez necessário a secagem das amostras na estufa durante 8 horas a 80 °C e, para concluir o processo, ficaram em temperatura ambiente por mais 24 horas.

##### **3.3.1.2 – Procedimentos para preparação da camada ativa**

Antes de fazer a deposição do filme da camada ativa de PS:OB 8%, a mistura foi agitada durante 30 minutos, com intuito de obter-se uma dissolução completa da solução.

Sobre o eletrodo de PEDOT/PSS foi depositada por *casting* uma quantidade da solução de PS:OB 8%.

### 3.3.1.3 – Formação do dispositivo

Para formar o dispositivo, as duas lâminas de vidro foram juntadas; uma com grafite e a outra com PEDOT/PSS e a camada ativa de PS:OB 8%. As duas foram juntadas antes que a camada ativa estivesse seca, de modo a ajudar na colagem das mesmas. Para garantir a união física das lâminas, foi usado um clipe, conforme mostrado na figura 3.5. A área ativa é da ordem de  $1 \text{ cm}^2$ .



Figura 3. 5 – Amostras confeccionadas com duas lâminas de substrato de vidro recoberto com FTO, baseada no modelo de Grätzel.

### 3.3.1.4 – Caracterização com lâmpada incandescente de 100 W

A fonte de iluminação utilizada na caracterização dos dados experimentais e resultados I consistiu em uma lâmpada incandescente comum de 100 W, ligada em série com um varivolt de 240 volts.

Foram feitas quatro amostras (CS1, CS2, CS3 e CS4) da forma como descrito acima. As medidas elétricas foram tomadas usando-se dois multímetros, um digital e outro analógico. As amostras foram iluminadas com a lâmpada incandescente de 100 W, e foram observados valores de  $I_{SC}$  e  $V_{OC}$  nos multímetros, a partir de uma tensão de 240 volts na lâmpada. Todas as amostras ficaram expostas durante aproximadamente 5 minutos. Os valores de  $I_{SC}$  e  $V_{OC}$  obtidos são mostrados na tabela 3.1.

Tabela 3. 1 – Valores medidos de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$ , sob iluminação da lâmpada incandescente de 100 W, durante 5 minutos.

Amostras	$V_{OC}$ (mV)	$I_{SC}$ (mA)	Potência ( $\mu$ W)	Tensão da lâmpada
CS1	—	—	—	240
CS2	0,3	0,9	0,27	240
CS3	0,6	0,5	0,30	240
CS4	0,2	0,1	0,20	240

### 3.3.1.5 – Análise e Discussão

Pode-se observar o aparecimento de  $V_{OC}$  e também de  $I_{SC}$  em três das amostras confeccionadas, com tensão de alimentação na fonte de iluminação de 240 volts. Os valores de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  são um pouco diferentes entre as três amostras, apesar de elas terem sido confeccionadas seguindo os mesmos procedimentos. Isto pode ter sido devido à dificuldade em se controlar a espessura das camadas ativas. Os resultados obtidos para  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  são menores do que os reportados na literatura [43,44]. Contudo, os materiais usados são diferentes dos relatados na literatura. Neste dispositivo, o OB está se comportando como um corante e promovendo o processo eletroquímico de transformação de energia luminosa em energia elétrica. Assim, uma mudança na concentração de óleo, poderá modificar os resultados obtidos até aqui.

## 3.3.2 – Experimentos Etapa 2

### 3.3.2.1 – Procedimentos para preparação das amostras

Na segunda etapa foram confeccionadas quatro amostras (CS5, CS6, CS7 e CS8) utilizando a mesma metodologia do experimento da Etapa 1, mudando apenas a concentração do OB de 8% para 47%. No lugar do clipe para unir as duas lâminas usou-se fita adesiva.

### 3.3.2.2 – Caracterização com lâmpada incandescente de 100 W

As medidas das amostras foram realizadas usando os mesmos equipamentos já citados e descritos anteriormente. Duas destas amostras não tiveram medidas de  $I_{SC}$ , nem

$V_{OC}$ . Para as demais, só foram observadas medidas de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  após a tensão da lâmpada atingir 200 volts. Todas as amostras ficaram expostas durante 5 minutos. Os valores de  $I_{SC}$  e  $V_{OC}$  obtidos são mostrados na tabela 3.2.

Tabela 3. 2 – Valores medidos de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$ , sob iluminação da lâmpada incandescente de 100 W, durante 5 minutos.

Amostras	$V_{OC}$ (mV)	$I_{SC}$ (mA)	Potência ( $\mu$ W)	Tensão da lâmpada
CS5	–	–	–	240
CS6	1,8	0,9	1,62	240
CS7	–	–		240
CS8	0,9	0,3	0,27	240

### 3.3.2.3 – Análise e Discussão

Os valores de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  obtidos nesta etapa são maiores que os obtidos na Etapa 1. Isto pode estar relacionado ao efeito corante do OB. Nesta etapa, mudou-se a concentração de 8% de OB para 47 % de OB, esse parâmetro foi o único a ser mudado entre as duas etapas. Estas amostras, bem como as da Etapa 1, não puderam ter seus valores de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  medidos novamente, porque as amostras descolavam os eletrodos danificando os dispositivos. Assim, estas estruturas não foram repetidas.

### 3.3.3 – Experimentos Etapa 3

Nesta etapa, mudou-se o tipo de substrato e a configuração das amostras. A configuração de construção baseada na estrutura dos dispositivos desenvolvidos por Grätzel não foi mais usada. O substrato de vidro foi substituído por um substrato de plástico de Poli (Tereftalato de Etila) (PET), a fim de desenvolver amostras flexíveis e de menor custo. As camadas ativas tiveram a concentração do OB de 47%. O substrato de PET foi limpo com clorofórmio, acetona e água deionizada. Após o processo de limpeza os substratos foram secos a temperatura ambiente por 2 horas. Para substituir a camada condutora de FTO e construir um dos eletrodos utilizou-se leit-C e leit-C, diluente adquirido da FLUKA, esses dois elementos produzem a pasta de carbono. O PEDOT/PSS

foi utilizado para formar um filme sobre o eletrodo de carbono. E, por último, foi usada a Ag para fazer o eletrodo superior.

### 3.3.3.1 – Procedimentos para preparação das amostras

Com o substrato recortado no tamanho de 2 cm x 3 cm, inicia-se o processo de limpeza. As folhas de PET foram imersas em clorofórmio durante 30 minutos, em solução de acetona por mais 30 minutos e, por último, foram enxaguadas com água deionizada. O processo de secagem foi realizado em temperatura ambiente dentro da estufa.

A pasta de carbono foi preparada para ser o eletrodo inferior. Essa foi espalhada manualmente com ajuda de uma espátula sobre toda a folha do PET. Com o substrato preparado e tendo a superfície recoberta com um filme de carbono já seco, a solução de PEDOT/ PSS foi pintada sobre o filme de carbono, com um pincel de cerdas macias comum. Antes da deposição, a solução de PEDOT/ PSS foi agitada durante 2 horas.

Após a pintura do filme de PEDOT/PSS, as amostras foram colocadas na estufa à temperatura de 50 °C durante 8 horas e permaneceram por mais 24 horas em temperatura ambiente dentro da estufa. A camada ativa foi depositada usando uma pipeta contendo 0,01 uL de PS:OB 47%. Para formar o contato inferior, uma pequena parte do filme de PEDOT/PSS foi deixado visível.

Após a deposição da camada ativa, as amostras ficaram em temperatura ambiente por 24 horas para concluir o processo de secagem. O eletrodo superior foi pintado com tinta de Ag sobre uma pequena área da camada ativa. A secagem do eletrodo superior foi em temperatura ambiente. A área ativa destas amostras é da ordem de 0,5 cm<sup>2</sup>. A figura 3.6 a) mostra o esquema final da amostra e a figura 3.6 b), uma foto do dispositivo finalizado.

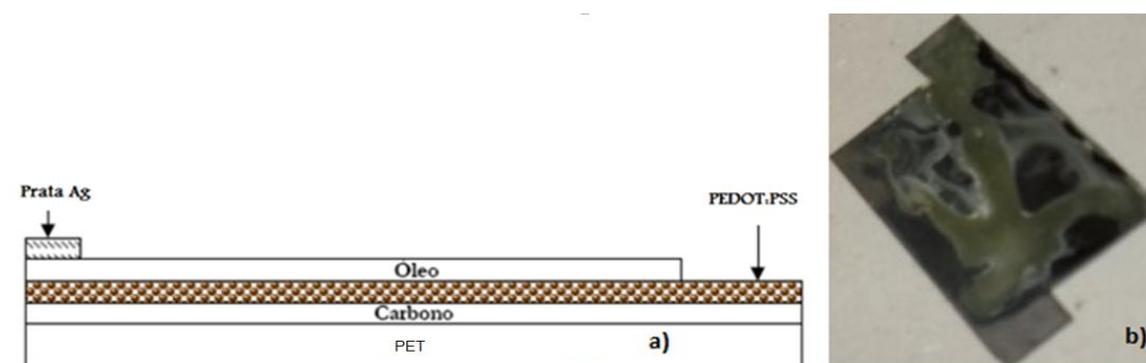


Figura 3. 6 – (a) Esquema da amostra confeccionada no substrato flexível de plástico (PET), (b) foto do substrato finalizado.

### 3.3.3.2 – Caracterização com lâmpada incandescente de 100 W

Nesta etapa, foram confeccionadas cinco amostras, chamadas de: P1, P2, P3, P4 e P5. As medidas elétricas foram realizadas usando os equipamentos já descritos nas etapas anteriores. Os valores de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  foram medidos após a tensão da lâmpada atingir 200 volts. Todas as amostras ficaram expostas sob iluminação da lâmpada durante cinco minutos. As amostras tiveram as resistências medidas. Pois os substratos utilizados aqui eram isolantes e o filme condutor foi construído manualmente. As resistências das amostras são mostradas na tabela 3.3, juntamente com os valores de  $I_{SC}$ ,  $V_{OC}$  e potência calculada.

Todas as amostras apresentaram valores de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  para tensão de iluminação da lâmpada acima de 220 volts, exceto a amostra P4. A amostra P4 mostrou valores mensuráveis de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  a partir de iluminação da lâmpada com tensão de 110 volts. Os valores desta variação são mostrados na tabela 3.4.

Tabela 3. 3 – Valores medidos de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$ , sob iluminação da lâmpada incandescente de 100 W, durante 5 minutos.

Amostras	$V_{OC}$ (mV)	$I_{SC}$ (mA)	Potência ( $\mu$ W)	Tensão da Lâmpada	Resistência Ohms
P1	–	–	–	240	540
P2	0,9	0,1	0,9	240	890
P3	1,5	0,7	1,05	240	550
P4	0,9	0,6	0,54	240	1500
P5	2,4	0,9	2,16	240	2000

Tabela 3. 4 – Valores medidos de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$ , com iluminação da lâmpada incandescente de 100 W, para variação de iluminação para a amostra P4.

Variação das tensões	$V_{OC}$ (mV)	$I_{SC}$ (mA)	Potência ( $\mu$ W)
110	0,4	0,1	0,4
160	0,6	0,2	0,12
220	0,7	0,3	0,21
240	0,9	0,6	0,54

### 3.3.3.3 – Análise e Discussão

Na tabela 3.3, não foi observada nenhuma ligação direta dos valores de  $I_{SC}$  e  $V_{OC}$  com as resistências medidas das amostras. Em relação às amostras feitas nas Etapas 1 e 2 pode-se notar valores de  $I_{SC}$  e  $V_{OC}$  maiores.

Foi observado que em todas as amostras confeccionadas no substrato de PET, após alguns minutos de aquecimento pela fonte de luz (lâmpada de 100 w), as amostras se deformavam. À medida que os testes eram repetidos, as amostras se retorciam e em algumas amostras os filmes ressecaram e se soltaram dos substratos. Apesar destes comportamentos, ao se repetir os testes, os valores de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  permaneciam inalterados, para as amostras que os filmes não estavam completamente rompidos. A figura 3.7 apresenta a foto de uma amostra após ser submetida à fonte iluminação de lâmpada incandescente de 100 W por 20 minutos. Devido à sua deformação e degradação com o calor, este tipo de substrato foi descartada.



Figura 3. 7 – Amostra feita com substrato de PET após ser submetidos à fonte de lâmpada incandescente de 100 W por 20 minutos.

### 3.3.4 – Experimentos Etapa 4

Devido ao retorcimento e à deterioração das amostras confeccionadas com substrato de PET, nesta etapa, voltou-se a utilizar o substrato de vidro recoberto com FTO. A prata foi usada para construir o eletrodo superior das amostras. Para a camada ativa, continuou-se com uso do PS:OB 47%. Seguindo o mesmo esquema utilizado anteriormente

para confecção das amostras de PET, mudou-se apenas o substrato. O esquema do dispositivo pode ser visto na figura 3.8.

#### 3.3.4.1 – Procedimentos para preparação das amostras

As resistências dos substratos de vidro de 1 cm x 2,5 cm estão entre 89 a 115  $\Omega/\square$ . Os substratos foram limpos com clorofórmio, acetona e água deionizada

Após o processo de limpeza, todos os substratos foram secos a temperatura ambiente por 2 horas.

O eletrodo de PEDOT/PSS foi pintado sobre o filme de FTO do substrato. Em seguida, as amostras foram colocadas na estufa a 80 °C durante 24 horas.

Após a secagem da camada de PEDOT/PSS foi realizada a deposição da camada ativa, com o auxílio de uma pipeta, contendo 0,01 ml de solução de PS:OB 47%. O processo de secagem foi em temperatura ambiente por 24 horas.

Por último, foi feito o contato superior de tinta de Ag sobre a camada ativa de PS:OB 47%, utilizando um pincel fino de cerdas comuns. A área ativa foi estimada e ficou em torno de 0,25 cm<sup>2</sup>. A figura 3.8 a) mostra o esquema que foi usado para confeccionar as amostras, e a figura 3.8 b) ilustra a amostra finalizada.

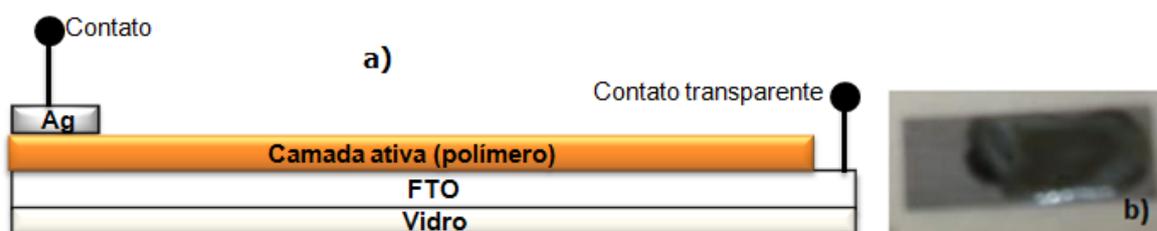


Figura 3. 8 – (a) Esquema da amostra para substrato de vidro recoberto com FTO, (b) foto da amostra finalizada.

#### 3.3.4.2 – Caracterização com lâmpada incandescente de 100 W

Nesta etapa foram confeccionadas 10 amostras, que foram nomeadas de v1, v2, v3, v4, v5, v6, v7, v8, v9 e v10. A tabela 3.5 mostra os valores daquelas que apresentaram melhores desempenhos de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$ . As medidas elétricas foram realizadas usando os equipamentos já descritos nas etapas anteriores. As medidas obtidas são inferiores àquelas já conseguidas nos itens anteriores. Valores de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  significativos ocorreram após a tensão da lâmpada atingir 220 volts. Todas as amostras ficaram expostas sob a luz da lâmpada durante 10 minutos. As amostras foram iluminadas através do vidro/FTO.

Tabela 3. 5 – Valores de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$ , sob iluminação de lâmpada incandescente de 100 W durante 5 minutos.

Amostras	$V_{OC}$ (mV)	$I_{SC}$ (mA)	Potência ( $\mu$ W)	Tensão lâmpada
v3	0,6	0,2	0,12	240
v5	0,5	0,1	0,50	240
v7	1,1	0,9	0,99	240

### 3.3.4.3 – Análise e Discussão

Apesar das amostras terem sido feitas seguindo os mesmos procedimentos, os valores de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  obtidos são diferentes. Isto pode ter ocorrido devido às diferenças nas espessuras das camadas ativas, que não puderam ser controladas e também no tamanho das áreas ativas, que podem ser levemente diferentes. Aqui não se pode falar em comparação com as outras amostras feitas anteriormente, porque a área da camada ativa foi bastante reduzida e as estruturas são diferenciadas. Desta forma, os valores obtidos, mesmo menores, ainda são válidos.

## 3.4 – DADOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS II

### 3.4.1 – Misturas usando P3HT

Nesta etapa, foi proposto um estudo sobre diferentes misturas para a construção das camadas ativas, sempre incorporando o uso do OB. Tipos de camadas ativas utilizadas: PS:OB 47%, P3HT+OB puro e PS:OB 47% + P3HT.

Para os três tipos de dispositivos aqui investigados, foi usado substrato de vidro recoberto com FTO, sobre o qual foi depositado por *spin coating* um filme de PEDOT/PSS, que serviu como eletrodo inferior. As camadas ativas foram depositadas sobre o eletrodo de PEDOT/PSS, usando a técnica de *spin coating*. O eletrodo superior foi pintado com tinta condutiva de Ag. A figura 3.8 mostra o esquema do dispositivo que foi utilizado para a confecção destas amostras.

Para as medidas diretas de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  foram usados dois tipos de iluminação: artificial com lâmpada de mercúrio *Spektrallamp* 80 W e iluminação natural solar.

### 3.4.2 – Experimentos Etapa 1

Nas etapas anteriores, os filmes das amostras foram produzidos manualmente por *casting*, mas os resultados obtidos nas medidas iniciais não foram satisfatórios. A fim de buscar melhores resultados e tendo já disponível no laboratório o equipamento de *spin coater* para produzir filmes mais finos e homogêneos, a metodologia de confecção dos filmes foi mudada. Os filmes finos foram preparados em rotações variadas, a fim de se obter um filme adequado.

#### 3.4.2.1 – Preparação dos filmes por spin coater

Para preparar o primeiro grupo de amostras usaram-se substratos de vidro recobertos com FTO. Todos os substratos foram lavados em água deionizada e colocados em estufa a 80°C para secar. Para fazer o filme de PEDOT/PSS, inicialmente foi usada rotação de 500 rpm, durante 25 segundos, para espalhar a solução uniformemente em todo o substrato, em seguida usou-se uma rotação de 3000 rpm, durante 40 segundos, para finalizar a confecção do filme.

O filme de PEDOT/PSS obtido dessa forma ficou bastante fino, de modo que a amostra saía do *spin coater* quase seca. A fim de eliminar-se qualquer vestígio do solvente, que no caso do PEDOT/ PSS usou-se à água, as amostras foram colocadas na estufa em temperatura de 50 °C por 1 hora. Antes de depositar a camada ativa, uma parte do filme de PEDOT/PSS foi protegido com fita, onde foi construído o eletrodo inferior.

Foram preparados três tipos de soluções para formar a camada ativa. A primeira foi uma solução já preparada de PS: OB 47% no LABPOL do instituto de Química UnB [41]. A segunda, uma mistura de PS: OB 47% mais o P3HT na proporção de 1:1 e a terceira foi uma solução de 1 ml de P3HT com 0,01 ml de OB puro. As três soluções foram agitadas durante 2 horas antes de serem depositadas por *spin coating*. Os filmes da camada ativa foram feitos com rotação de 4000 rpm, durante 40 segundos.

Como o clorofórmio é um solvente que tem evaporação rápida, a deposição da camada ativa foi feita com o substrato já girando no *spin coater*. A deposição foi realizada com ajuda de uma pipeta. As secagens das camadas ativas foram em temperatura ambiente, dentro da estufa para proteger as amostras de impurezas, tais como poeira e contaminações em geral.

Por fim, foi pintado no topo das amostras o eletrodo de Ag. Foram construídas duas geometrias para se observar a influência na quantidade de cargas coletadas e também a influência do tamanho da área ativa. As geometrias são mostradas nas figuras 3.9 (a) e 3.9 (b).

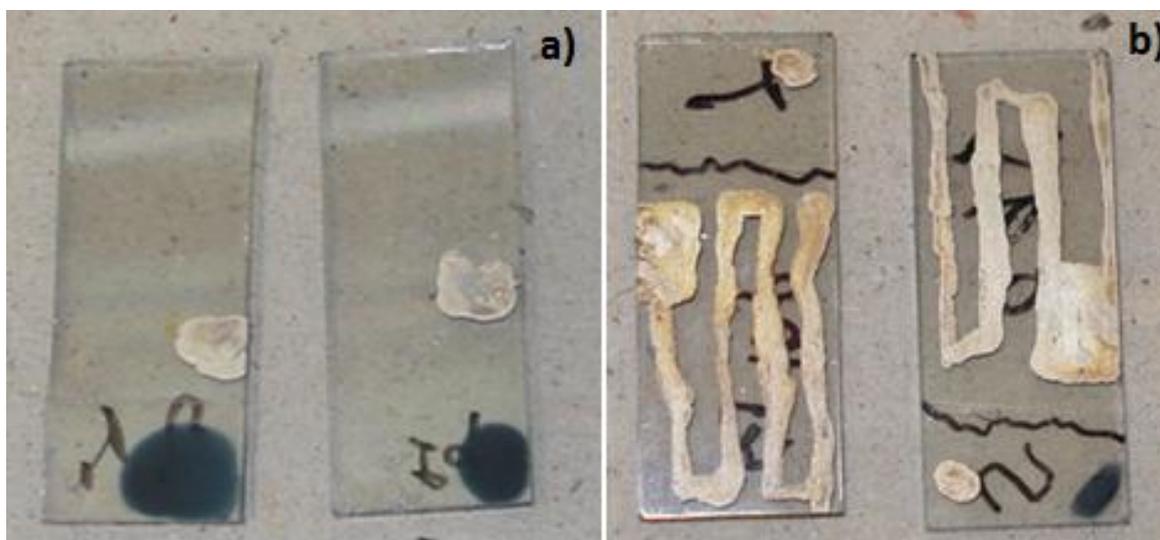


Figura 3. 9 – (a) Geometria do eletrodo de Ag confeccionado em forma de ponto, e (b) geometria do eletrodo de Ag feito em forma de trilhas.

#### 3.4.2.2 – Caracterização com lâmpada espectral de Hg 80 W

A fonte de iluminação utilizada na caracterização dos dados experimentais e resultados II consistiu em uma lâmpada Hg *spektrallamp* de 80 W, ligada a uma fonte de alimentação: *DROSSEL FÜR SPEKTRALLAMP POWER SUPPLY FOR SPECTRAL LAMPS*.

As medidas elétricas das amostras foram realizadas usando os mesmos equipamentos já citados nos dados experimentais e resultados I.

Cada amostra ficou exposta à radiação direta da lâmpada de Hg, aproximadamente por 5 minutos. Para estas medidas não foram considerados: interferência, ângulo de inclinação da amostra ou da lâmpada. Os valores de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  obtidos para os dois tipos de contatos, para as geometrias desenhadas em forma de ponto e em trilha, são mostrados nas tabelas 3.6 e 3.7, respectivamente.

Tabela 3. 6 – Medidas de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  das amostras com contato feito com um ponto de prata. Sob lâmpada de Hg de 80 W durante 5 minutos.

Camada ativa	$V_{OC}$ (mV)	$I_{SC}$ (mA)	Potência (nW)
PS:OB 47%	0,2	0,01	2
OB puro/P3HT	0,6	0,02	12
PS:OB 47%/P3HT	0,6	0,02	12

Tabela 3. 7– Medidas de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  das amostras com contato feito de prata, em forma de trilhas com concentração em um ponto. Sob lâmpada de Hg de 80 W durante 5 minutos.

Camada ativa	$V_{OC}$ (mV)	$I_{SC}$ (mA)	Potência (nW)
PS:OB 47%	1,2	0,06	72
OB puro/P3HT	1,1	0,05	55
PS:OB 47%/P3HT	1,1	0,05	55

#### 3.4.2.3 – Caracterização com luz solar direta

As amostras com geometria de contato em forma de trilhas foram escolhidas para serem caracterizadas pela luz solar direta. Pois, este grupo de amostra apresentou melhores desempenhos quando submetidas à luz da lâmpada espectral de Hg, em relação às amostras confeccionadas com eletrodos em forma de ponto. As medidas foram realizadas em dia de sol intenso, nos horários entre onze horas e doze horas. Para realizar estas medidas foi utilizada uma lente convergente [45]. Isso foi feito para concentrar os raios solares sobre as amostras. Todas as amostras deste grupo ficaram expostas por aproximadamente 5 minutos cada. Os resultados são mostrados na tabela 3.8.

Tabela 3. 8 – Resultados obtidos das medidas de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  usando luz solar direta, durante 5 minutos.

Camada ativa	$V_{OC}$ (mV)	$I_{SC}$ (mA)	Potência (nW)
PS:OB 47%	2,2	0,02	44
OB puro/P3HT	1,8	0,02	36
PS:OB 47%/P3HT	1,7	0,01	17

### 3.4.2.3 – Análise e Discussão

Para as amostras com contato de prata, com a geometria desenhada em forma de trilhas, foram observados valores de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  maiores do que aqueles com contato de prata, desenhado em forma de ponto. Isto indica que, realmente, a geometria das trilhas favorece a coleta das cargas geradas. Neste caso, também existe uma área ativa maior, o que contribuiu para uma maior absorção da luz e, conseqüentemente, um aumento na quantidade de cargas.

As amostras com a camada ativa de PS:OB 47%, mostraram  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  superiores às outras que continham a mistura do P3HT em sua camada ativa.

Quando as amostras foram submetidas à luz solar direta, houve um aumento significativo de  $V_{OC}$ , contudo, tivemos valores de  $I_{SC}$  reduzidos em relação aos valores obtidos com a iluminação da lâmpada Hg. Isto pode ser devido ao calor gerado pelo sol, que promoveu um espalhamento das cargas. Pode-se notar que a potência fornecida também diminuiu quando a luz solar foi usada como fonte de luz para caracterização das amostras.

### 3.4.3 – Experimentos Etapa 2

Para fazer uma investigação em função da espessura da camada ativa, foram confeccionadas novas amostras. Continuou-se o uso dos três tipos de soluções para as camadas ativas, PS:OB 47%, OB puro+P3HT e PS:OB 47% +P3HT. Com a técnica de *spin coating*, quanto maior a velocidade de rotação, menores são as espessuras dos filmes. Para se obter filmes com espessuras adequadas, os seguintes parâmetros devem ser observados: viscosidade da solução, velocidade de rotação e tempo de rotação.

#### 3.4.3.1 – Preparando novas amostras

Nesta etapa, utilizou-se apenas rotação de 3000 rpm para confeccionar o filme de PEDOT/PSS. A deposição foi feita com o auxílio de uma conta gotas, sendo que para cada filme foram usadas duas pequenas gotas (0.01ml). Essa quantidade de solução foi suficiente para conseguir um espalhamento satisfatório, e obter um filme fino e uniforme. Depois da deposição, os substratos são colocados na estufa a 100 °C durante 15 minutos para concluir o processo de secagem.

Os três tipos de camadas ativas foram preparadas, seguindo o procedimento citado na etapa 1 dos dados experimentais e resultados II. Para esse grupo de amostra, foi usado um programa para o espalhamento do filme da camada ativa com uma rotação fixa de 6000 rpm durante 25 segundos

Para depositar a mistura da camada ativa, usou-se uma pipeta com 0,1 ml de solução. Primeiramente depositou-se a mistura e, em seguida, colocou-se o *spin coater* para girar através do programa de rotação previamente programado. Esse procedimento garante a uniformidade do filme. As amostras foram levadas para a estufa a 100 °C por 20 minutos.

O eletrodo superior foi pintado à mão. O esquema usado para a confecção dos dispositivos e a foto de uma amostra, são mostrados na figura 3.10. As amostras foram confeccionadas seguindo o esquema mostrado na figura 3.10 (b) Todas as amostras deste grupo tiveram um desenho semelhante ao da foto da figura 3.10 (a). Pois, existem variações nas espessuras dos contatos de Ag, pois foram feitos a mão livre e sem muito controle. Isso pode ser um problema, pois este eletrodo pode aumentar a resistência da amostra, fazendo diminuir as correntes coletadas das cargas geradas pelo dispositivo.

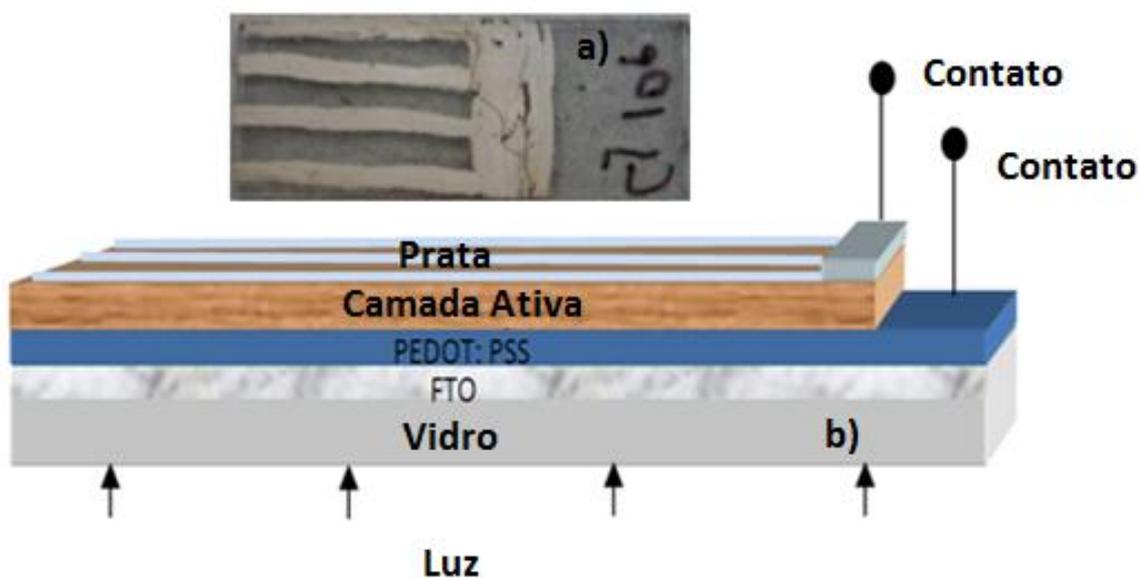


Figura 3. 10 – (a) Foto da amostra. (b) Estruturas das camadas dos dispositivos das novas amostras.

### 3.4.3.1 – Caracterização com lâmpada espectral de Hg 80 W

Usou-se para este grupo de amostras, os mesmos procedimentos de caracterizações para as medidas de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  descrito na etapa 1 dos dados experimentais e resultados II. Para cada medida, as amostras ficaram expostas sob o feixe de luz da lâmpada de Hg, que foi focalizada diretamente na área ativa por aproximadamente cinco minutos.

A área ativa foi estimada em torno de  $0,5 \text{ cm}^2$ . Foram confeccionadas nove amostras e os valores de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$ , das amostras que apresentaram melhores desempenhos são apresentadas na tabela 3.9.

Tabela 3. 9 – Medidas de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$ , para amostras iluminadas pela lâmpada Hg 80 W, aproximadamente, cinco minutos.

Camada ativa	$V_{OC}$ (mV)	$I_{SC}$ (mA)	P (nW)
PS: OB 47%	2,1	0,09	189
OB/P3HT	1,8	0,02	36
PS:OB 47%/P3HT	1,7	0,01	17

### 3.4.3.3 – Caracterização sob luz solar direta

O mesmo grupo de amostras foi exposto sob luz solar direta, em horário de sol intenso, entre onze horas e doze horas. Todas as amostras tiveram um tempo de exposição de, aproximadamente, cinco minutos. Os valores de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  medidos podem ser vistos na tabela 3.10. Nestes experimentos a lente convergente também foi utilizada. Porém, não foram observados ângulos de incidência e nem mudança da irradiação solar. As medidas de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  foram realizadas em dia de sol forte e sempre no mesmo horário. A figura 3.11 mostra como as medidas foram realizadas. Para concentrar os raios solares, usou-se uma lente de aumento. As medidas foram aferidas com uso de multímetro digital descrito anteriormente, com cabos e garras de jacaré comuns.



Figura 3. 11 – Ilustração do experimento realizado com uma amostra, tendo o contato desenhado com a geometria em forma de trilhas, camada ativa de PS: OB 47%.

Para manter um padrão, para todas as medidas, a distância entre a lente e a amostra, foram padronizadas, a fim de que a intensidade de luz solar concentrada sobre cada dispositivo fosse aproximadamente à mesma.

Tabela 3. 10 – Valores de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$ , para amostras iluminada sob luz solar direta, expostas durante cinco minutos cada.

Camada ativa	$V_{OC}$ (mV)	$I_{SC}$ (mA)	Potência (nW)
PS: OB 47%	6,2	0,09	558
OB/P3HT	3,3	0,03	99
PS:OB 47%/P3HT	2,5	0,02	50

#### 3.4.3.4 – Curva característica de corrente *versus* tensão aplicada (I–V)

A partir desta etapa, as caracterizações elétricas dos dispositivos também foram realizadas através das medidas das curvas I–V. As medidas foram realizadas no escuro e sob iluminação do laboratório. Para estes experimentos, foram usados os três tipos de camadas ativas já mencionadas para confeccionar os dispositivos.

Os experimentos das medidas foram realizados em sala, com temperatura e pressão atmosférica ambiente e iluminação de lâmpadas comuns. Também, foram realizados testes

usando a lâmpada de Hg, iluminando diretamente a parte superior da amostra. Contudo, não foram observadas mudanças significativas nas medidas para este grupo de amostras.



Figura 3. 12 – Ilustração da polarização direta para amostras com P3HT, e gota de PEDOT/PSS, para medidas das curvas (I–V).

Para evitar que a agulha perfurasse o filme fino de PEDOT/PSS e atingisse o filme de FTO, uma gota mais espessa de PEDOT/PSS foi colocada sobre o filme, no ponto onde a agulha fazia o contato, conforme mostra a figura 3.12.

As amostras foram submetidas a uma tensão que variou de um valor máximo a um valor mínimo, com passo conhecido e constante de 0,02. Com os dados coletados nesse experimento, os gráficos de corrente *versus* tensão aplicada foram gerados. Este gráfico é conhecido como curva característica do dispositivo. Os resultados obtidos são mostrados nas figuras 3.13, 3.14 e 3.15, foram obtidas sob iluminação comum do laboratório LDCI.

A figura 3.13 mostra a curva característica do dispositivo, com a camada ativa de PS:OB 47%. A iluminação foi realizada com a lâmpada do equipamento *Keither 2400* e iluminação ambiente do laboratório LDCI (ambas são luz branca). Para polarização direta de -2 a 2 V, foram observados valores de  $V_{OC}$  de 0,9 volts, enquanto que a corrente de 0,03  $\mu A$  foi negativa.

A figura 3.14 mostra a curva I–V para amostra com camada ativa usando P3HT+OB puro. Para essa amostra, os valores de  $V_{OC} = 0,02$  V e  $I_{SC} 0,013$   $\mu A$  foram obtidos.

A figura 3.15 mostra a curva I–V para o dispositivo com camada ativa de PS:OB 47% +P3HT. Os valores de  $V_{OC} = 1,1$  V e  $I_{SC} 0,0124$   $\mu A$  foram observados neste gráfico.

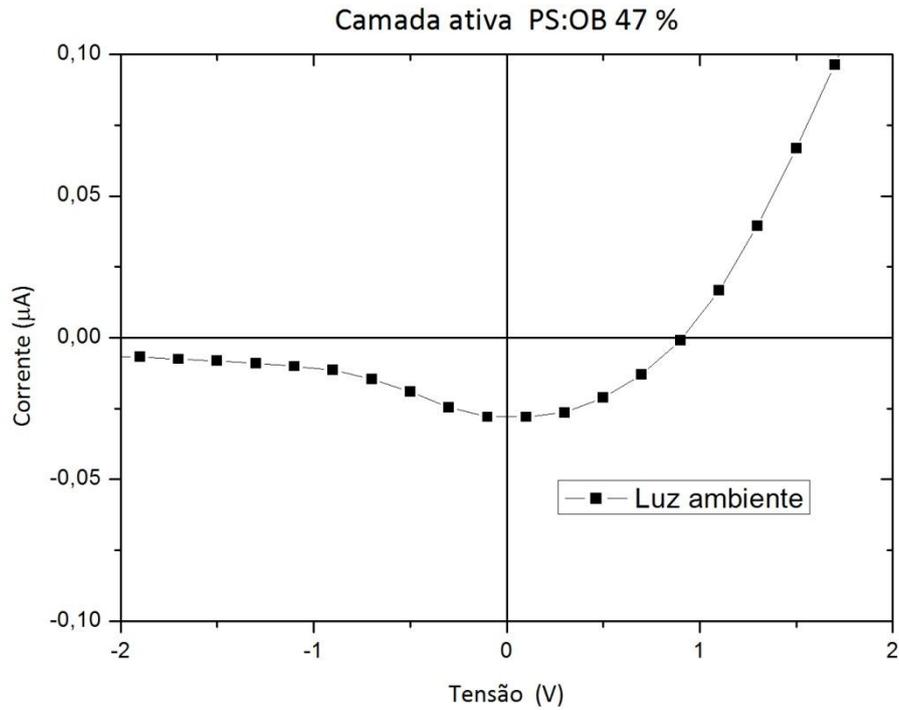


Figura 3. 13 – Curva I\_V do dispositivo com camada ativa de PS:OB 47%. Corrente e tensão observadas; 0,03  $\mu\text{A}$  e 0,9 Volts, respectivamente.

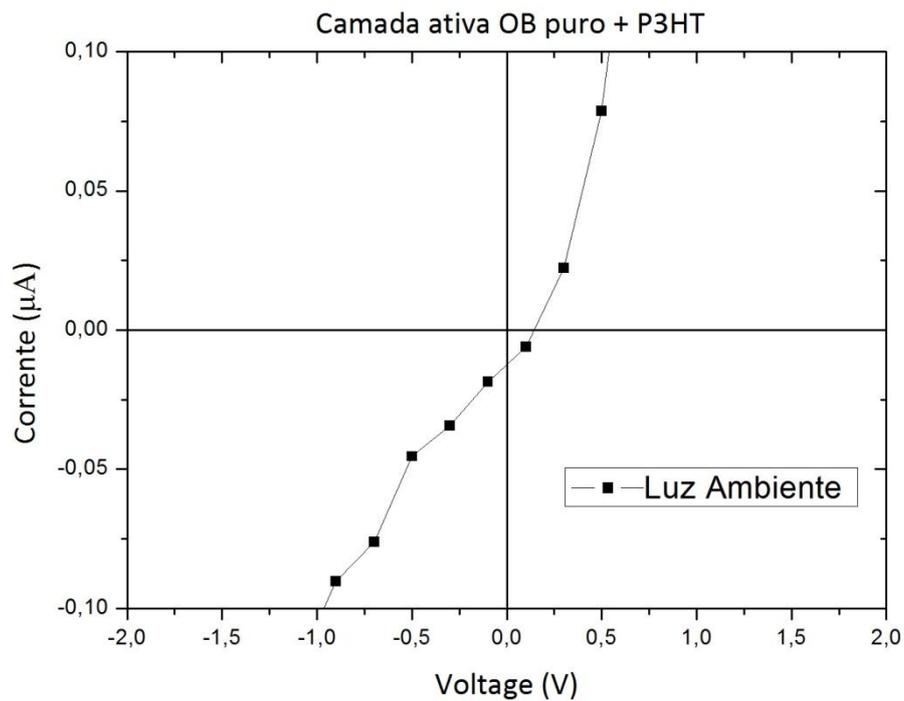


Figura 3. 14 – Curva I\_V do dispositivo com camada ativa de OB puro + P3HT. Corrente e tensão observadas; 0,013  $\mu\text{A}$  e 0,02 Volts, respectivamente.

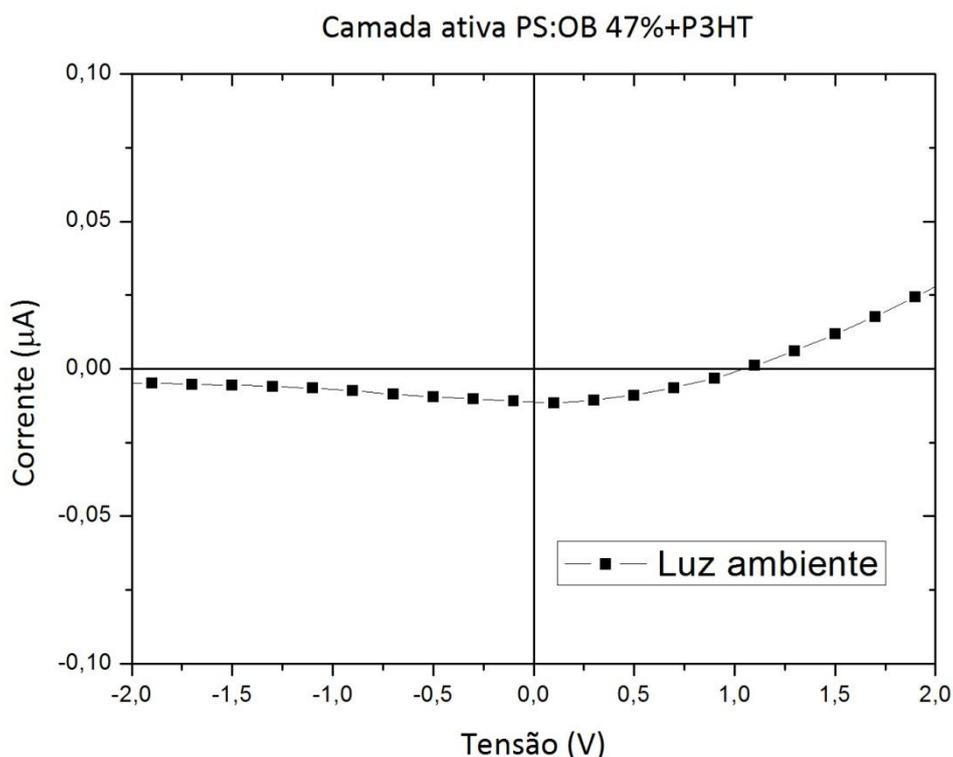


Figura 3. 15 – Curva I\_V do dispositivo com camada ativa de PS:OB 47%+P3HT. Corrente e tensão observadas; 0,012 uA e 1,1 volts, respectivamente.

#### 3.4.3.5 – Análise e Discussão

Aqui já é possível notar um progresso nas medidas em relação às amostras das etapas anteriores, que possuíam camada ativa mais espessa. Os valores de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  obtidos com o multímetro digital foram maiores para os dois tipos de iluminações, lâmpada Hg e luz solar. Estes resultados podem ser observados nas tabelas 3.9 e 3.10. Os resultados mostram que o comportamento das amostras com camada ativa de PS:OB 47% apresentaram melhores resultados. Nota-se que a potência fornecida pelas amostras iluminadas pela luz solar natural é significativamente maior que quando iluminadas pela lâmpada de Hg.

Nas amostras confeccionadas com blenda de OB puro+P3HT, e PS:OB 47% +P3HT foram observados resultados semelhantes, tanto para  $V_{OC}$  quanto para  $I_{SC}$ .

As três amostras apresentaram comportamento distinto, sendo que a amostra com camada ativa feita com o PS:OB 47% o resultado é mais parecido com o efeito fotovoltaico, e por isso, é mais relevante.

Para as próximas amostras, não será mais empregado o uso do P3HT. Pois, como foi mostrado nos resultados, seu uso não favoreceu melhoras nas medidas. Apesar dos resultados apresentados e conseguidos até aqui serem pequenos, ainda assim podem ser considerados satisfatórios e promissores. Pois se trabalhou com materiais novos, e está empregando polímeros isolantes de baixo custo, usando óleo vegetal como dopante. Reforçando a motivação para o uso destes materiais no desenvolvimento em dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

### **3.5 – DADOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS III**

#### **3.5.1 – Experimentos Etapa 1**

Nesta etapa, as pesquisas foram centralizadas em misturas de polímeros isolantes dopados com OB. Além da mistura do PS com OB, estudado anteriormente, também foi incorporado à pesquisa a mistura do PMAM com OB. Estudos recentes de Durães *et al* [8], sobre a absorção de luz destes materiais na faixa de ultravioleta e luz visível, mostraram que quando o OB é adicionado às matrizes de PS e de PMAM, um aumento significativo na absorção da luz é observado.

As amostras dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos consistiram em camada ativa, contendo PS puro, PS com 47% OB, PMAM puro e PMAM com 35% de OB.

As amostras foram ensanduichadas entre dois eletrodos; PEDOT/ PSS e Ag. A caracterização elétrica para as medidas de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  foi realizada com a iluminação da lâmpada de Hg 80 W e luz solar. As curvas I–V foram mensuradas usando um sistema de caracterização de semicondutores *Keithley 2400*.

##### **3.5.1.1 – Confecção das amostras usando PS e PMAM 1º grupo**

Os dispositivos foram preparados sobre um substrato de vidro recoberto com camada de FTO, a resistência da lâmina é de, aproximadamente, 41-60  $\Omega/\square$ .

Os filmes de PEDOT/ PSS foram confeccionados com rotação de 6000 rpm durante 25 segundos e secos em estufa a 80 °C por 15 minutos. Após os filmes das camadas ativas das amostras serem feitos, usando rotação de 5000 rpm, por 40 segundos, foram secos em estufa a 100 C° por 15 minutos.

Por fim, foi usada a tinta de Ag para fazer o eletrodo superior. Esse eletrodo foi pintado com pincel comum de cerdas finas. O contato superior foi pintado em forma de linhas sobre o filme da camada ativa, conforme mostrado na Figura 3.10.

### 3.5.1.2 – Caracterização usando lâmpada de Hg 80 W

As mesmas formas, descritas anteriormente, de caracterização foram utilizadas aqui para fazer as medidas de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$ . Os resultados obtidos com iluminação da lâmpada de Hg, durante cinco minutos de exposição para o 1º grupo de amostra são mostrados na tabela 3.11.

Tabela 3. 11 – Resultados das medidas de  $I_{SC}$  e  $V_{OC}$ , das amostras do 1º grupo sob iluminação de lâmpada, durante 05 minutos de exposição.

Camada ativa	$V_{OC}$ (mA)	$I_{SC}$ (mA)	Potência ( $\mu$ W)
PS puro	0,2	0,00	0,0
PS:OB 47%	0,8	0,03	0,024
PMAM puro	0,2	0,00	0,0
PMAM:OB 35%	0,6	0,02	0,012

### 3.5.1.2 – Caracterização sob luz solar

Foram usados os mesmos procedimentos e instrumentos descritos anteriormente para obter as medidas de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  sob iluminação de luz solar direta usando-se lentes convergentes, durante cinco minutos de exposição. A tabela 3.12 mostra os valores obtidos.

Tabela 3. 12 – Resultados para  $I_{SC}$  e  $V_{OC}$ , sob iluminação luz solar, por aproximadamente 05 minutos de exposição.

Camada ativa	$V_{OC}$ (mA)	$I_{SC}$ (mA)	Potência ( $\mu$ W)
PS puro	1,1	0,01	0,011
PS:OB 47%	3,9	0,06	0,234
PMAM puro	0,9	0,02	0,018
PMAM:OB 35%	2,7	0,04	0,108

### 3.5.1.2 – Análise e Discussão

Como pode ser visto, nas tabelas 3.11 e 3.12, os valores de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  para as amostras contendo PS puro e PMAM puro mostraram desempenhos inferiores que aquelas com adição do OB. Nas caracterizações sob luz solar, os desempenhos das amostras foram superiores, quando comparados com os valores obtidos sob iluminação da lâmpada de Ag. Apesar da amostra com camada ativa da mistura de PMAM:OB 35% ter mostrado valores mais baixos quando comparados à amostras contendo camada ativa com a mistura de PS:OB 47%, ela ainda tem valores superiores àqueles mostrados quando a camada ativa era composta por misturas de PS:OB 47% +P3HT.

## 3.5.2 – Experimentos Fase 2

### 3.5.2.1 – Confeção das amostras do 2º grupo

Para o 2º grupo de amostras, foram confeccionadas quinze unidades, sendo que, foram reproduzidas mais de uma amostra para cada tipo de camada ativa. Isto foi feito para observar a reprodutibilidade das amostras e a repetibilidade das medidas. As amostras foram nomeadas de: A5 a A19. Todas as amostras seguiram os mesmos critérios de confecção, já mencionados anteriormente. Para este grupo, foi usada uma rotação maior no *spin coater*.

Para fazer o filme de PEDOT/PSS, foi usada uma rotação de 6000 rpm durante trinta segundos. Para a deposição da camada ativa, foi usada uma rotação de 6000 rpm durante sessenta segundos. Neste caso, as amostras foram secas em temperatura ambiente. Este conjunto de amostras deve possuir filmes mais finos que os filmes das amostras anteriores, devido ao aumento da rotação do *spin coater* durante a deposição.

Para medir a área ativa com mais precisão, para este grupo de amostras, os contatos superiores de Ag foram desenhados em apenas um ponto. A confecção dos dispositivos seguiu a configuração das camadas e a geometria do eletrodo de Ag, conforme o esquema mostrado na figura 3.16. O contato de prata foi pintado em forma de retângulo, que representa a área ativa, e ficou em torno de  $0,10\text{cm}^2$ .

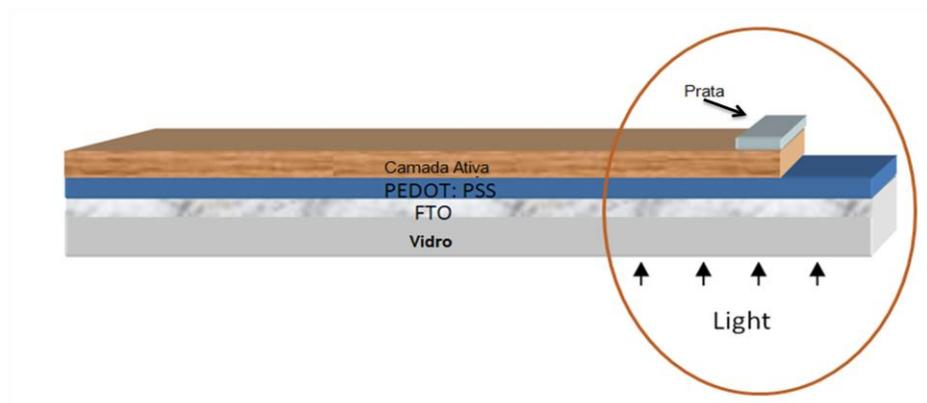


Figura 3. 16 – Estruturas das camadas, e do contato de Ag, dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos, usado para o 2º grupo de amostras.

### 3.5.2.2 – Caracterização sob luz solar

Este grupo de amostras foi submetido somente à caracterização de luz solar direta. As medidas foram realizadas em dias diferentes, a fim de observar a repetibilidade das medidas dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos confeccionados.

Os dados da tabela 3.13 mostram medidas de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  realizadas entre dez e onze horas da manhã, sob sol intenso e usando lentes convergentes. Para estas amostras, o tempo de exposição foi de, aproximadamente, dez minutos. Com tempo de exposição maior e usando lentes convergentes, as amostras, A5, A6, A7 e A8, se aqueceram muito e se danificaram. Contudo, valores de  $V_{OC}$  obtidos foram bem superiores.

Foram realizadas medidas em dois dias, usando as amostras A9, A10, A11, A13, A14, A15 A16, A17, A18 e A19, para observar a repetibilidades das medidas. As tabelas, 14 e 15 mostram medidas de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  realizadas nos dias 12/05/2009 e 18/05/2009, respectivamente, entre dez e onze horas da manhã, sob sol forte e usando lentes convergentes, para concentrar os raios solares na camada ativa da amostra.

Tabela 3. 13 – Medidas realizadas para as amostras: A5, A6, A7, sob iluminação solar direta, durante 10 minutos.

Camada ativa	$V_{OC}$ (mA)	$I_{SC}$ (mA)	Potência ( $\mu$ W)	Amostra
PS puro	1,8	0,04	0,072	A5
PS: OB 47%	4,9	0,08	0,392	A6
PMAM puro	1,1	0,01	0,011	A7
PMAM:OB 35%	4,8	0,05	0,24	A8

Tabela 3. 14 – Medidas realizadas no dia 12/05/2009 das amostras sob iluminação solar direta usando lentes convergentes durante 10 minutos.

Camada ativa	V <sub>OC</sub> (mA)	I <sub>SC</sub> (mA)	Potência (μ W)	Amostra
PS: OB 47%	1,1	0,03	0,033	A9
PS puro	0,8	0	0	A10
PS puro	1	0,01	0,01	A11
PS: OB 47%	1,9	0,03	0,057	A13
PS: OB 47%	1,1	0,03	0,033	A14
PS: OB 47%	1,2	0,02	0,024	A15
PMAM puro	0,9	0,01	0,009	A16
PMAM puro	0,7	0,01	0,007	A17
PMAM:OB 35%	1,1	0,01	0,011	A18
PMAM:OB 35%	1,4	0,05	0,07	A19

Tabela 3. 15 – Medidas realizadas no dia 18/05/2009 das amostras sob iluminação solar direta usando lentes convergentes durante 10 minutos.

Camada ativa	V <sub>OC</sub> (mA)	I <sub>SC</sub> (mA)	Potência (μ W)	Amostra
PS: OB 47%	1,2	0,04	0,048	A9
PS puro	0,6	0,1	0,06	A10
PS puro	0,8	0,01	0,08	A11
PS: OB 47%	2,1	0,04	0,084	A13
PS: OB 47%	1,5	0,03	0,045	A14
PS: OB 47%	1,0	0,02	0,02	A15
PMAM puro	0,7	0,01	0,0007	A16
PMAM puro	0,8	0,01	0,0008	A17
PMAM:OB 35%	1,2	0,03	0,036	A18
PMAM:OB 35%	1,3	0,05	0,065	A19

### 3.5.2.3 – Curva característica corrente versus tensão (I–V)

Foram realizadas medidas das curvas I–V usando o sistema de caracterização de semicondutores. Os procedimentos adotados foram descritos anteriormente. Para estas amostras foram usadas quatro tipos de camada ativa: PS puro, PS:OB 47%, PMAM puro e

PMAM:OB 35%. As medidas das curvas I-V foram realizadas no escuro e sob iluminação natural do laboratório LDCI.

Não foram observadas grandes influências sobre o efeito da iluminação nas amostras, pois as curvas I-V, obtidas no escuro e no claro, apresentaram valores parecidos para  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$ .

Para a camada ativa confeccionada com o polímero PS puro (figura 3.17), a curva I-V realizada no escuro, e no ambiente iluminado, mostra uma superposição das curvas.

O dispositivo com camada ativa feita de PS:OB 47% mostrada na (figura 3.18), não se observa diferença significativa nas curvas obtidas no escuro e com iluminação do laboratório. O mesmo pode ser observado na (figura 3.19), onde a camada ativa é feita de PMAM puro. Contudo observou-se uma leve diferença nas curvas mostradas na (figura 3.20), para a amostra confeccionada com camada ativa da mistura de PMAM/OB 35%. Onde houve um pequeno deslocamento para a corrente.

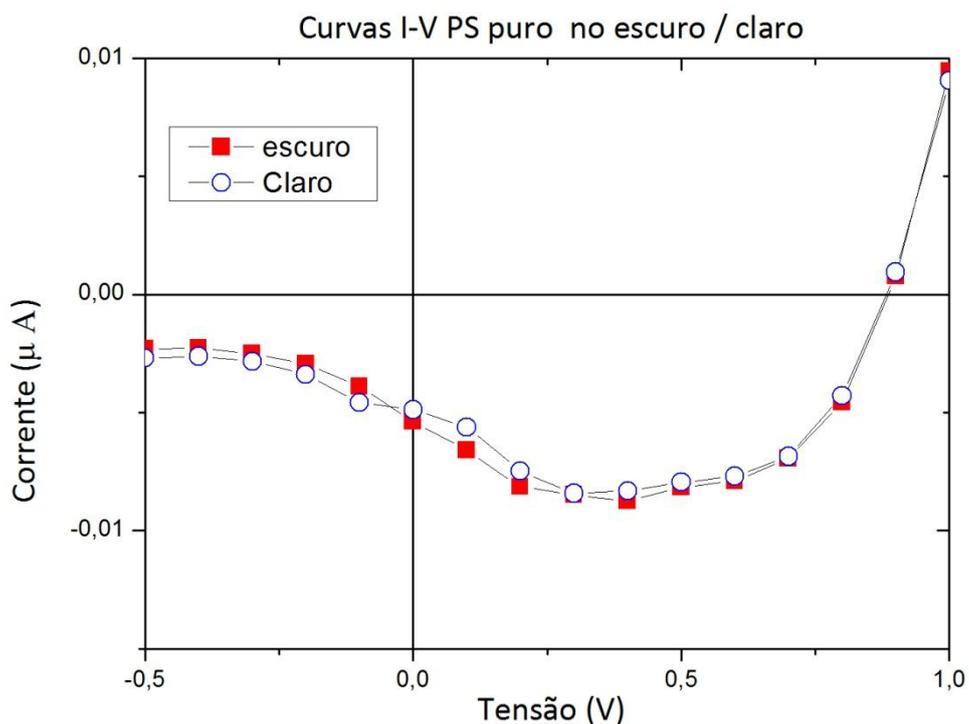


Figura 3. 17 – Curva I-V para o dispositivo com camada ativa de PS puro. No escuro e sob iluminação do laboratório LDCI.

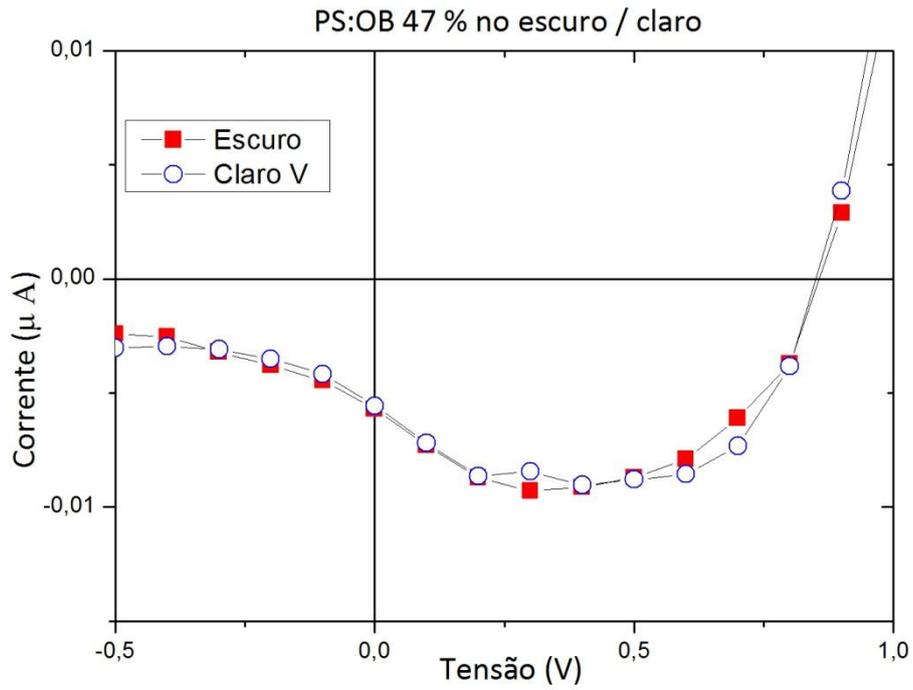


Figura 3. 18 – Curva I–V para o dispositivo com camada ativa de PS:OB 47%. No escuro e sob iluminação do laboratório LDCI.

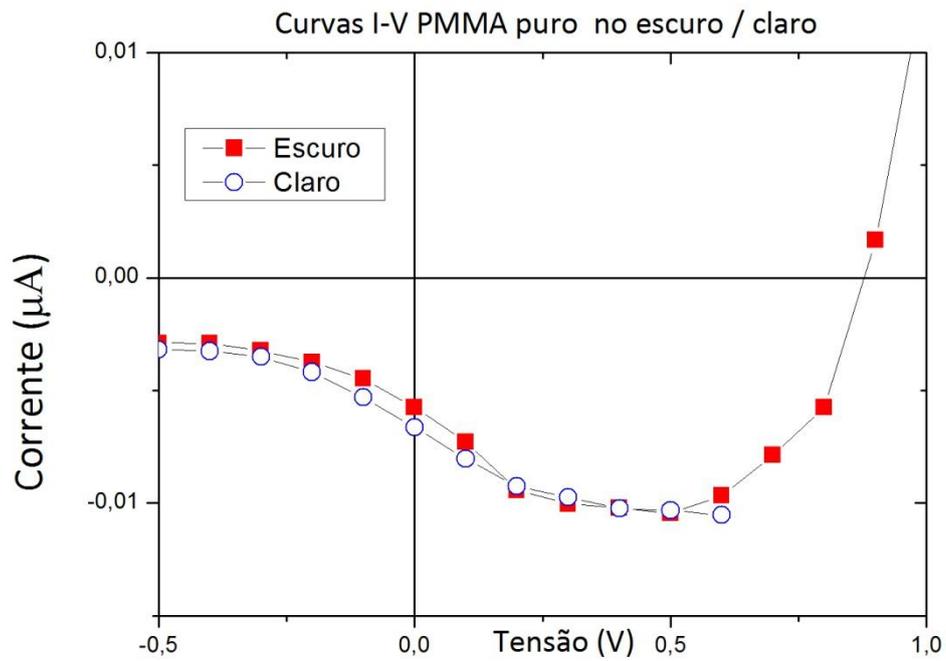


Figura 3. 19 – Curva I–V para o dispositivo com camada ativa de PMAM puro. No escuro e sob iluminação do laboratório LDCI.

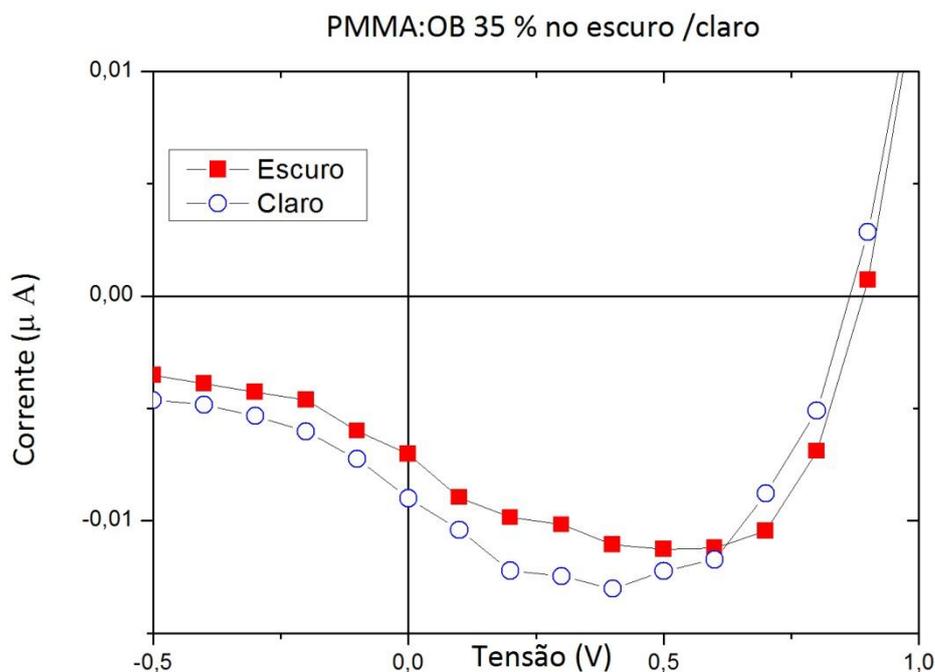


Figura 3. 20 – Curva I-V para o dispositivo com camada ativa de PMMA:OB 35%. No escuro e sob iluminação do laboratório LDCI.

#### 3.5.2.4 – Medida de espessura

As espessuras dos filmes foram medidas, usando um Perfilômetro *Dektak 150*, *VEECO*. Os filmes de PEDOT/PSS, depositados pela técnica de *spin coating*, usando rotação de 6000 rpm durante quarenta segundos, apresentaram espessuras na ordem de 180 nanômetros.

Os procedimentos para medir as espessuras consistiram em medir vales e superfícies. Para realizar as medidas dos filmes, um risco foi feito usando a ponta de um estilete, conforme mostra a figura 3.21. O risco foi percorrido com a ponta do perfilômetro com distância de 500 μm no sentido transversal. Para obter a espessura do filme, mede-se então, a diferença de altura entre um ponto de referência R fundo do vale e M superfície do filme, conforme mostrado na figura 3.22. Os procedimentos foram realizados em três diferentes regiões da amostra, onde foi obtido um valor médio da espessura do filme.

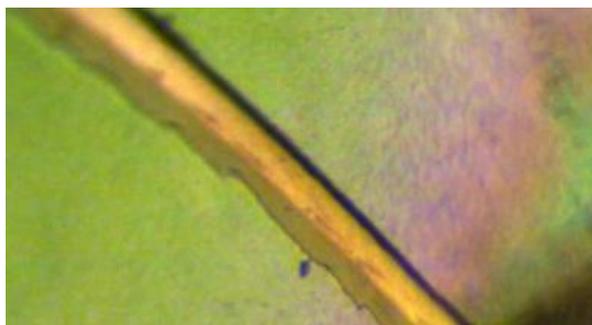


Figura 3. 21 – Risco feito no filme da amostra, onde a ponta do perfilômetro executou a varredura.

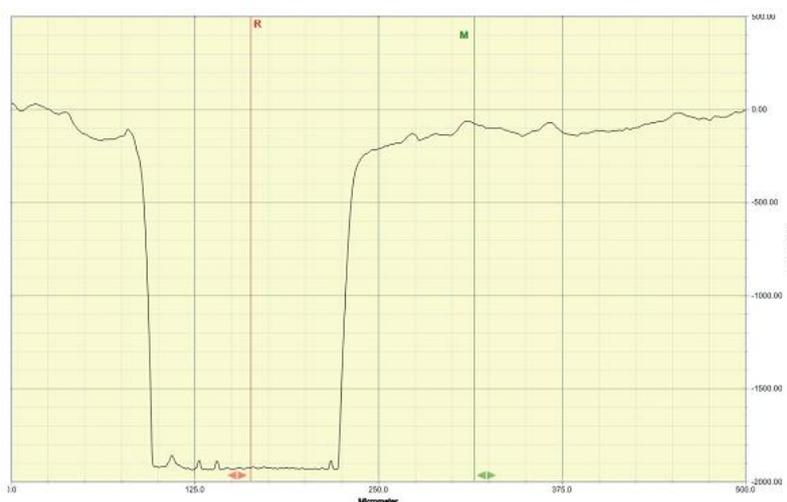


Figura 3. 22 – Medindo a diferença da altura entre os cursores (R - reference) e (M - measurement) para determinar a espessura do filme.

Todos os quatro tipos de filmes usados para formar as camadas ativas dos dispositivos que foram depositados por *spin coating* tiveram suas espessuras medidas. Para cada amostra, foram feitos três riscos em pontos alternados, a fim de se verificar a uniformidade na espessura. Os riscos seguiram o exemplo ilustrado na figura 3.21. Os resultados das três medidas e o seu valor médio para cada filme são mostrados nas tabelas 3.16 e 3.17.

A tabela 3.16 mostra os resultados das medidas de espessuras de filmes depositados com rotação de 5000 rpm, durante 60 segundos. A tabela 3.17 mostra os valores das aferições das espessuras para os filmes depositados com rotação de 6000 rpm, durante 60 segundos. Pode-se observar que os filmes feitos com rotações maiores, apresentaram valores de espessuras menores. Também é observado que a adição do OB nas matrizes poliméricas isolantes tende a camadas mais espessas, mesmo para um mesmo valor de rotação, quando comparada com os filmes sem o OB.

Tabela 3. 16 – Medida dos pontos e a media medida dos filmes das camadas ativas, feitos com rotação de 5000 rpm. Valor apresentado para os pontos, e a diferença entre R e M.

Camada ativa	1° Ponto (nm)	2° Ponto (nm)	3° Ponto (nm)	Média (nm)
PS puro	194	202	189	195
PS OB 47 %	283	305	296	294,6
PMAM puro	127	90	105	107,3
PMAM OB 35 %	235	269	259	254,3

Tabela 3. 17 – Medida dos pontos e a media, dos filmes das camadas ativas, feitos com rotação de 6000 rpm. O valor apresentado para os pontos, e a diferença entre R e M.

Camada ativa	1° ponto (nm)	2° ponto (nm)	3° ponto (nm)	Média (nm)
PS puro	126	130	128	128
PS OB 47 %	221	218	208	215,6
PMMA puro	76	113	97	95,3
PMMA OB 35 %	196	163	180	179,6

#### 3.5.2.4 – Análise e Discussão

Pode-se observar nestas medidas, que as amostras contendo misturas de PS:OB 47% em sua camada ativa mostraram resultados melhores que as outras amostras analisadas. Também foi comprovado que as amostras podem ser reproduzidas sendo que suas medidas foram repedidas. As amostras que foram feitas, em duplicatas ou triplicadas, possuem valores de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  muito parecidos, confirmando assim a reprodutibilidade na sua fabricação. Através das tabelas 3.14 e 3.15, pode ser observado que os valores obtidos são repetidos em dias diferentes, mesmo assim, não ocorreram diminuições nos valores medidos de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$ .

Para as curvas I–V coletadas no laboratório, no escuro e sob iluminação ambiente, para os dispositivos com camadas ativas com misturas das matrizes poliméricas de PS:OB 47% e PMAM/ OB 35% (figuras 3.18, 3.19, 3.19 e 3.20), não foram detectadas variações relevantes entre os diferentes tipos de camadas ativas, sob diferentes condições de iluminação. O intrigante nestas medidas é que o mesmo efeito que aparece no claro aparece também no escuro. As curvas tendem a um comportamento com resistência de

diferencial negativa próximo a tensões mais baixas. Talvez isso aconteça, devido à característica intrínseca dos materiais utilizados nas confecções das amostras.

### 3.5.3 – Experimentos Etapa 3

#### 3.5.3.1 – Confecção das amostras com parte do FTO removido

Nesta etapa, os dispositivos também foram preparados sobre substrato de vidro, o mesmo tipo usado anteriormente. Porém aqui, antes de fazer a deposição dos filmes, parte do FTO foi removida do substrato de vidro. A corrosão do FTO foi feita utilizando uma tinta homogênea preparada com pó de zinco (Zn).

Para conservar parte do FTO no substrato, foi utilizada fita adesiva, sendo também possível utilizar tinta ou esmalte [46]. Com parte do FTO protegido, o substrato foi mergulhado em solução diluída de ácido clorídrico (HCl).

Após a etapa de corrosão, as lâminas passaram por um processo de limpeza. Os substratos foram limpos para retirar gorduras e resíduos químicos.

A corrosão se fez necessária para evitar curto circuito entre os eletrodos de contato do dispositivo. Mudou-se a geometria dos substratos, porque em algumas medidas de curvas I-V que foram obtidas, em algumas amostras, obteve-se curvas do tipo ôhmico. Isto pode ter ocorrido, porque o eletrodo de FTO estava ocupando toda a superfície do substrato de vidro, e pode ter ocorrido que na hora das medidas, a agulha do equipamento de medidas pode ter perfurado os filmes das camadas do dispositivo, medindo apenas o filme de FTO, que apresenta curva puramente ôhmica. Assim, com parte do FTO retirado, garante, que a corrente flua apenas pelas camadas dos filmes do dispositivo. A geometria da lâmina de vidro após a corrosão pode ser visualizada na figura 3.23.

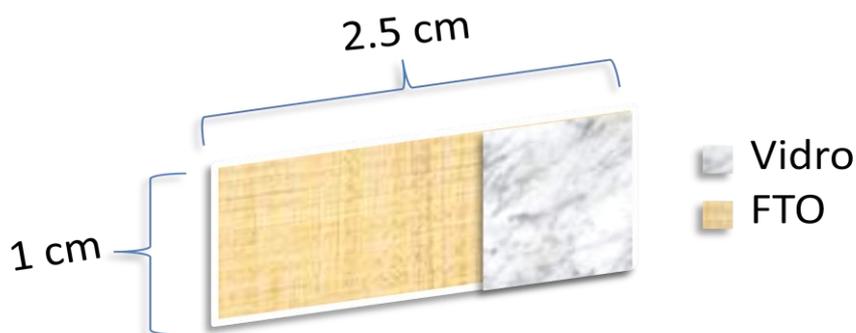


Figura 3. 23 – Geometria da lâmina de vidro, após corrosão do FTO.

Com o substrato limpo e seco e com a nova geometria desenvolvida, segue para a etapa da deposição do polímero condutor PEDOT/PSS, que serviu de um dos eletrodos. A deposição foi realizada sobre toda a lâmina de vidro, conforme mostra o esquema da figura 3.24. O filme foi feito usando a técnica de *spin coating*, com rotação de 6000 rpm, durante cinquenta e cinco segundos, o filme foi seco em estufa a 50 °C por 15 minutos.

Os materiais utilizados como camada ativa foram: PS puro, PS:OB: 47%, PMAM puro e PMAM:OB: 35%. Os diferentes tipos de camadas ativas foram depositados sobre a estrutura vidro/FTO/PEDOT/PSS, usando a técnica de *spin coating* com rotação de 7000 rpm, durante quarenta segundos. Os filmes das camadas ativas foram secos em temperatura ambiente.

O outro eletrodo foi pintado sobre a camada ativa com tinta condutora de Ag. A estrutura vidro/FTO/PEDOT/ PSS/camada ativa/Ag do dispositivo final pode ser vista na figura 3.24. A região ativa tem área de, aproximadamente, 0,09 cm<sup>2</sup>.

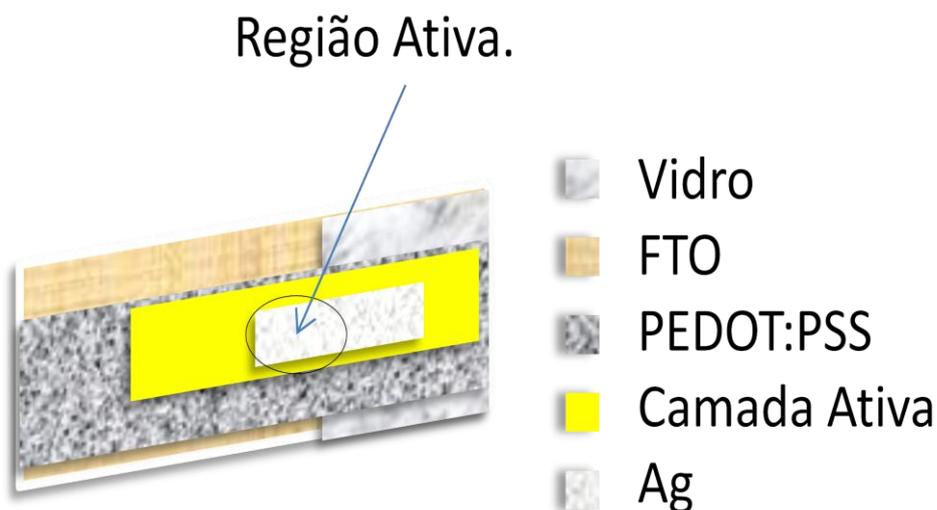


Figura 3. 24 – Geometria das camadas do dispositivo.

### 3.5.3.2 – Caracterização das curvas (I–V )

As amostras foram caracterizadas através das curvas I–V. Na figura 3.25, são mostradas comparações entre resultados obtidos para camadas ativas com o PS puro e PS:OB 47%. Na figura 3.26, são mostradas comparações entre resultados obtidos para camadas ativas com o PMAM:OB 35%. Foi observado que para as camadas ativas sem o OB, o comportamento da curva I– V é puramente ôhmico, ou seja, linear. Pode-se ressaltar

um comportamento resistivo para o filme utilizado nessa camada ativa, enquanto que para o filme da camada ativa com OB as curvas não são lineares.

Outro detalhe a ser notado, foi que para os filmes de PS puro e PS:OB 47%, as correntes obtidas são maiores que para os filmes confeccionados com PMAM puro e PMAM:OB 35%, isto concorda com os resultados obtidos através da iluminação, onde os valores de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  também se apresentaram maiores.

O dispositivo feito com o PS puro apresenta uma resistência maior que o dispositivo feito com PMAM puro, isto talvez aconteça devido às diferenças nas espessuras das camadas ou nas propriedades intrínsecas do material.

Como pode ainda ser observadas nas figuras 3.25 e 3.26, quando se usou camada ativa contendo o OB em sua mistura, mudanças ocorreram nos comportamentos das curvas I-V. O comportamento da curva não é mais linear e apresenta simetria para as duas polarizações aplicadas (-V+V). Nos casos das curvas observadas para as camadas ativas contendo OB, observou-se curvas semelhantes à curva de um diodo do tipo metal isolante metal (MIM) [47].

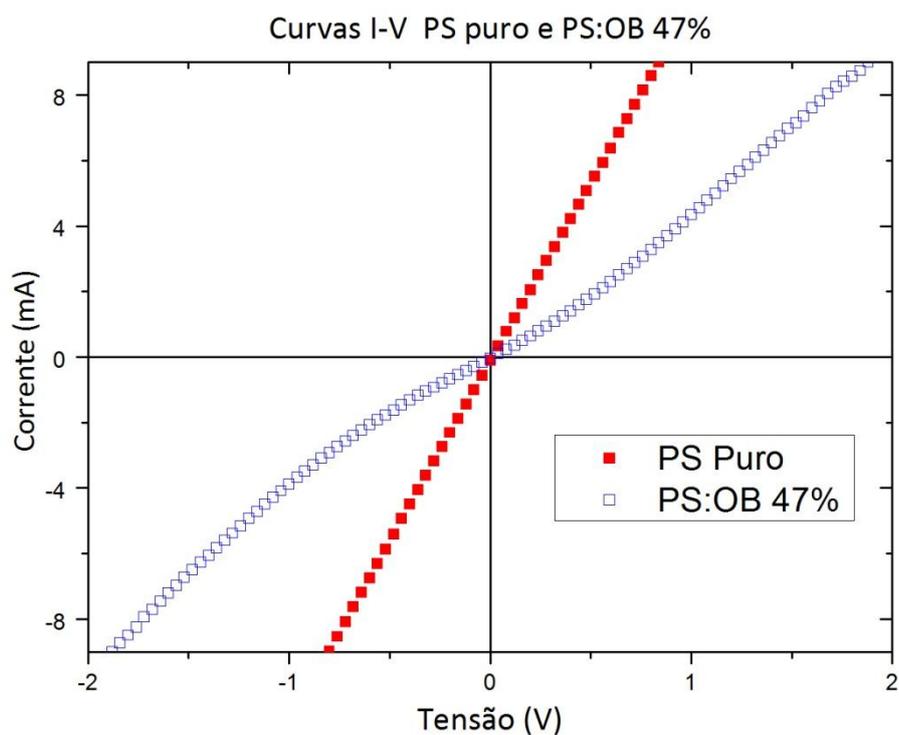


Figura 3. 25 – Comparação das curvas I-V, para as amostras com camada ativa de PS puro e PS: OB 47%.

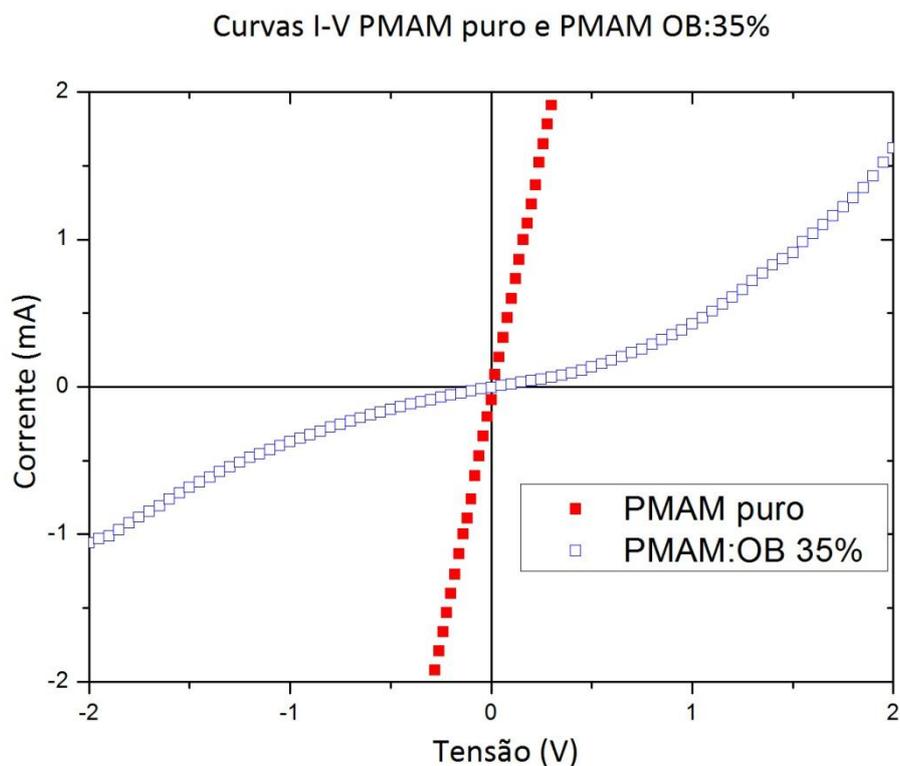


Figura 3. 26 – Comparação das curvas I–V, para as amostras com camada ativa de PMAM puro e PMAM:OB 35%.

Para quase todas as amostras que confeccionamos nas condições descritas acima, teve-se respostas nas medidas elétricas para as caracterizações das curvas I–V realizadas no laboratório LDCI. Foi observado que os dispositivos contendo OB apresentaram um efeito fotovoltaico em temperatura ambiente. As medidas foram realizadas no escuro e com iluminação do laboratório. Nas figuras 3.27 e 3.28, são mostradas as curvas I–V para os dispositivos confeccionados com camadas ativas de PS:OB 47% e PMAM:OB 35%, respectivamente.

Em quase todas as amostras que foram realizadas as medidas das curvas I–V, o efeito fotovoltaico foi observado. Pode-se observar nesses resultados, um aumento da fotocorrente quando as amostras foram iluminadas.

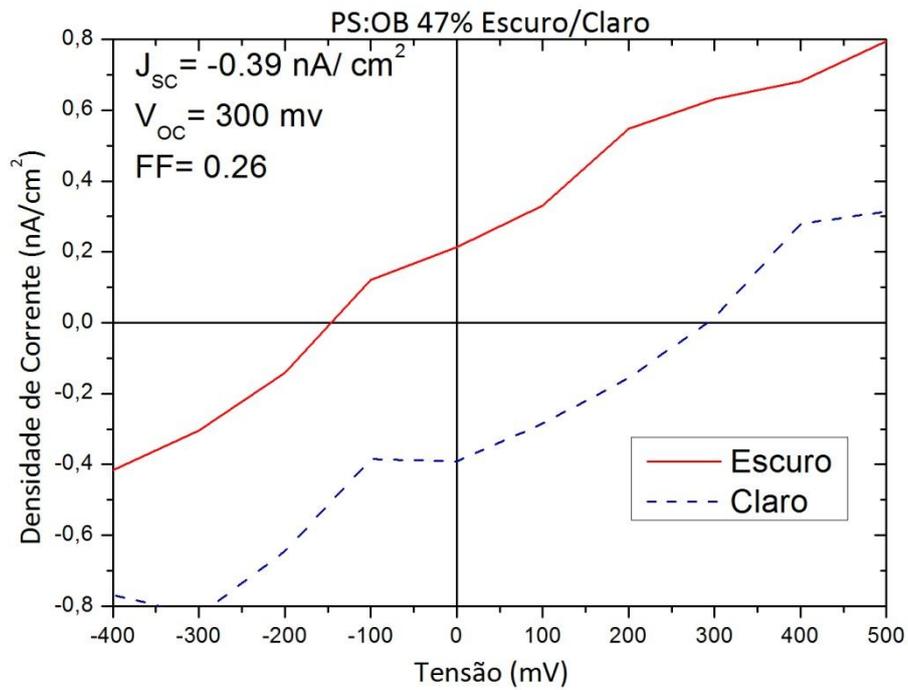


Figura 3. 27 – Comparação das curvas I–V para as amostras com camada ativa de PS:OB 47%, no claro e escuro.

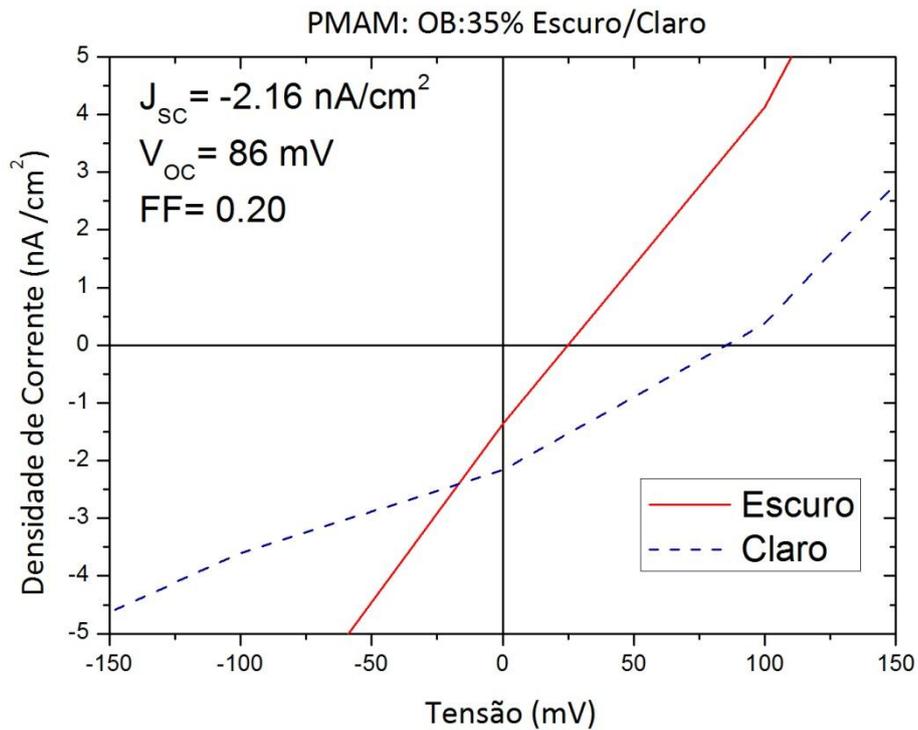


Figura 3. 28 – Comparação das curvas I–V para as amostras com camada ativa de PMAM:OB 35%, no claro e escuro.

### 3.5.3.3 - Análise e discussão

Paras esses dispositivos, não foram apresentados os cálculos da eficiência ( $\eta$ ), nem o valor de IPCE, porque para determinar tais parâmetros dos dispositivos fotovoltaicos, será necessário conhecer a  $I_0$  e  $\lambda$ , mencionados no capítulo II. Porém, para as medidas realizadas nesta pesquisa, não foram considerados o coeficiente de massa de ar, o ângulo de inclinação da luz incidente na amostra nem o comprimento de onda. Parâmetros que, só serão determinados usando-se um sistema utilizado para caracterização de dispositivo fotovoltaico. No momento, não havendo disponibilidade de tal equipamento no laboratório.

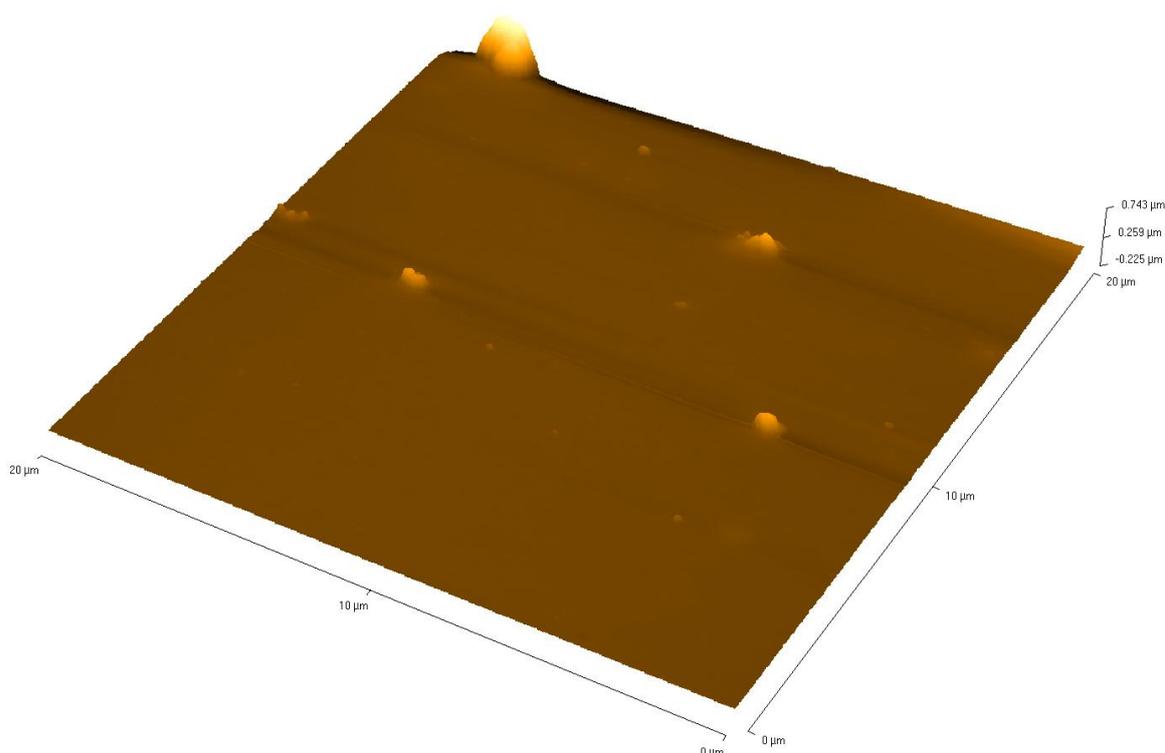
Observou-se que a inserção de OB em matrizes poliméricas isolantes, tais como a de PMAM e PS, promoveram a absorção de fótons e, portanto, a formação de éxciton. Os  $V_{OC}$  foram de 0,08 V para o PMAM:OB 35% e 0,3 V para PS:OB 47%. No caso do valor de  $V_{OC}$  obtidos para o PS:OB 47%, o número é aproximadamente o mesmo valor da diferença da função trabalho entre o PEDOT/PSS (4,9 eV) e a Ag (4,6 eV). No entanto, para o PMAM:OB 35%, este número é inferior à diferença da função trabalho entre PEDOT/PSS e a Ag. Aqui, vale a pena ressaltar, que as funções trabalho do PEDOT/PSS podem variar entre 4,8 e 4,9 eV e a função trabalho da prata podem variar de 4,52 eV e 4,74 eV, dependendo da interface entre os materiais da camada ativa. Assim, pegou-se o valor de 4,74 eV para a função trabalho da prata e de 4,8 eV para o PEDOT/PSS, obteve-se um valor de 0,06 eV, o qual está bastante próximo do valor de 0,08 eV, que é a tensão de circuito aberto obtida para a amostra de PMAM:OB 35%. Os valores de  $V_{OC}$  são limitados pelo potencial de contato ou pelas diferenças entre a função trabalho dos eletrodos. Sendo assim, neste sistema não é possível conseguir tensões de  $V_{OC}$  maiores. Entretanto, se for utilizado materiais onde as função trabalho dos eletrodos sejam muito diferentes, poderá obter  $V_{OC}$  ainda maiores. Os resultados obtidos nesse trabalho são menores que os relatados em trabalhos publicados [48-52]. Contudo, trabalhou-se com novos materiais, abundantes e baratos. Além de se ter usado óleo vegetal, que é um material natural e que se acredita no seu potencial para em breve obter melhores resultados.

### 3.5.4 Caracterização dos Materiais por Microscopia de Força Atômica (AFM)

Um dos parâmetros importantes nos filmes poliméricos é a topologia, pois a partir dela se se pode inferir a uniformidade das camadas. A questão da uniformidade da superfície dos materiais, em Eletrônica Orgânica, é importante, porque permite conhecer o

desempenho eletrônico dos filmes. Fatores como injeção e o transporte de cargas, podem ser facilitados ou bloqueados, dependendo da espessura da camada polimérica e da sua regularidade física ou química [53]. Neste sentido, é importante investigar a topografia dos materiais para que se possam entender fenômenos de transporte eletrônico que podem ocorrer ou não sob influência da morfologia.

As imagens por microscopia de força atômica (AFM) revelaram diferenças entre filmes com as matrizes poliméricas puras e filmes com as matrizes modificadas com OB. O PS puro mostrou uma superfície suave com alguns relevos dispersos na área de varredura (Figura 3.29). A presença de óleo de buriti nesta matriz polimérica modificou significativamente a superfície do material. Houve formação de pequenos e numerosos glóbulos que ocorrem em um período de espaço muito pequeno, resultando em uma superfície aparentemente rugosa (Figura 3.30). Para o material PS:OB 47%, é possível observar uma maior ocorrência de picos, regiões mais claras, confirmando a possibilidade da rugosidade do material.



**Figura 3. 29** – Topografia da superfície do polímero PS puro, obtida por AFM, no modo contato, Representação tridimensional. Área (20 x 20) μm.

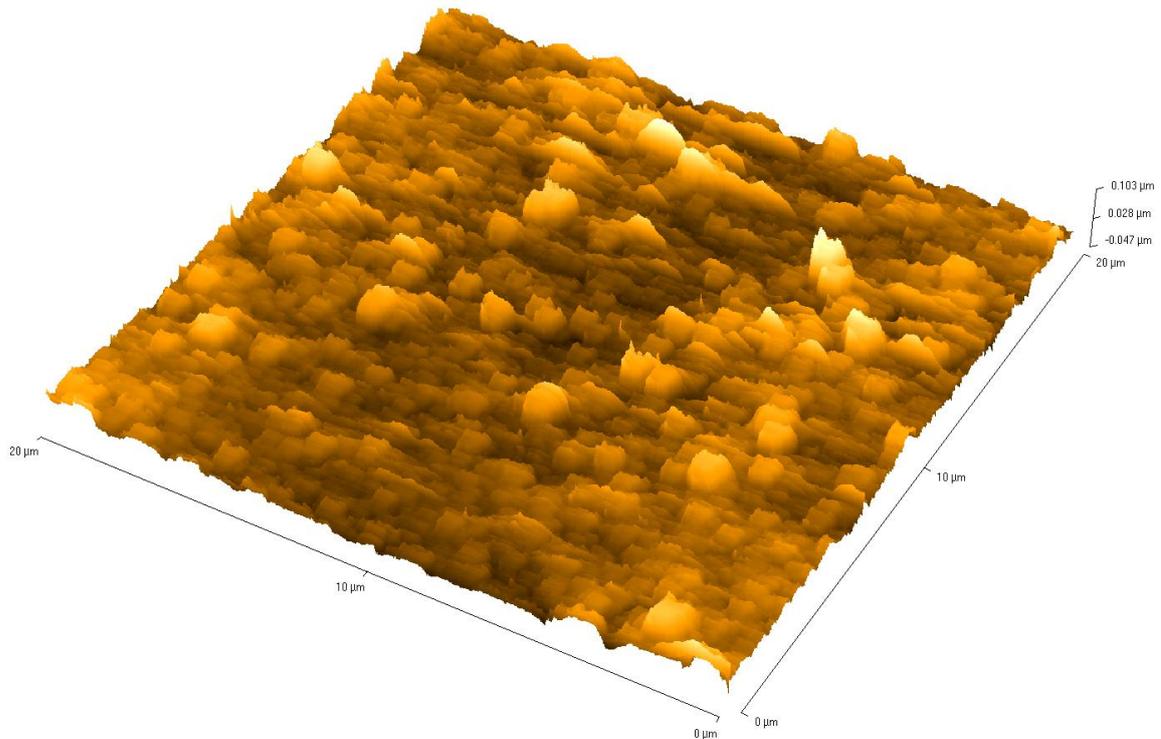


Figura 3. 30 – Topografia da superfície do polímero PS: OB 47%, por AFM, modo contato, Representação tridimensional. Área (20 x 20)  $\mu\text{m}$ .

A superfície do PMAM, ao contrário da superfície do PS, apresentou possível protuberância ou glóbulos esféricos em toda área de varredura (Figura 3.31). Há áreas onde existe uma grande incidência de vales identificados na figura por regiões mais escuras. Essas podem ser localizadas nas extremidades da amostra, enquanto que no centro da superfície há grandes números de picos, indicando a possibilidade de ser um material com bastante rugosidade.

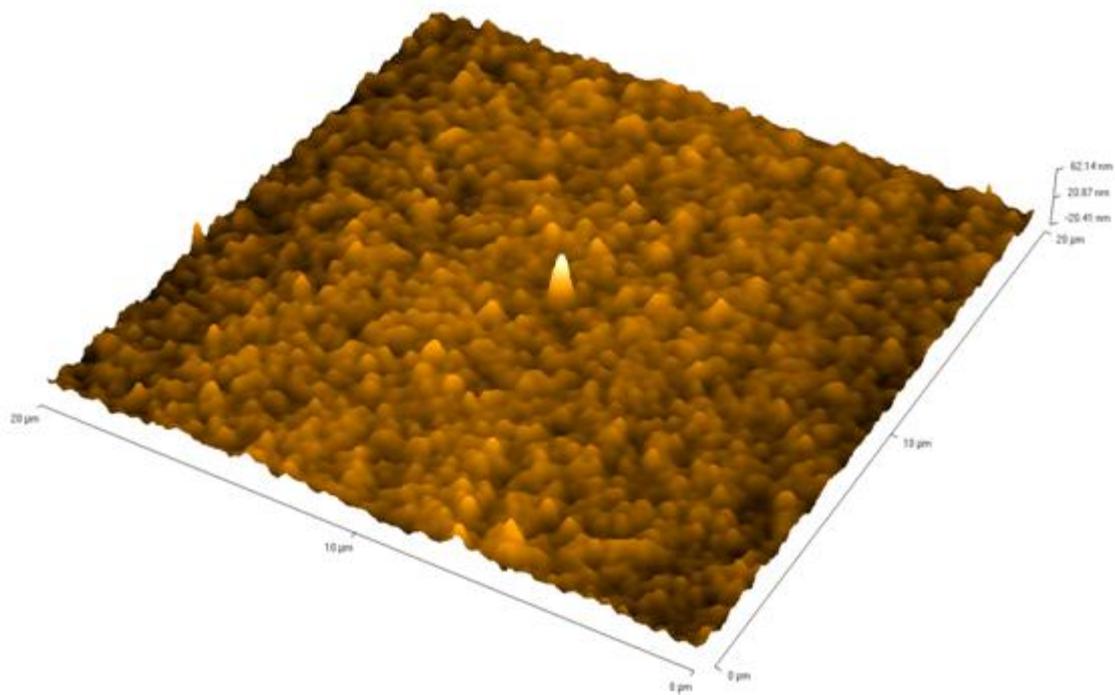


Figura 3. 31 – Topografia da superfície do polímero PMAM puro, obtida por microscopia de força atômica no modo contato, Representação tridimensional. Área (20 x 20)  $\mu\text{m}$ .

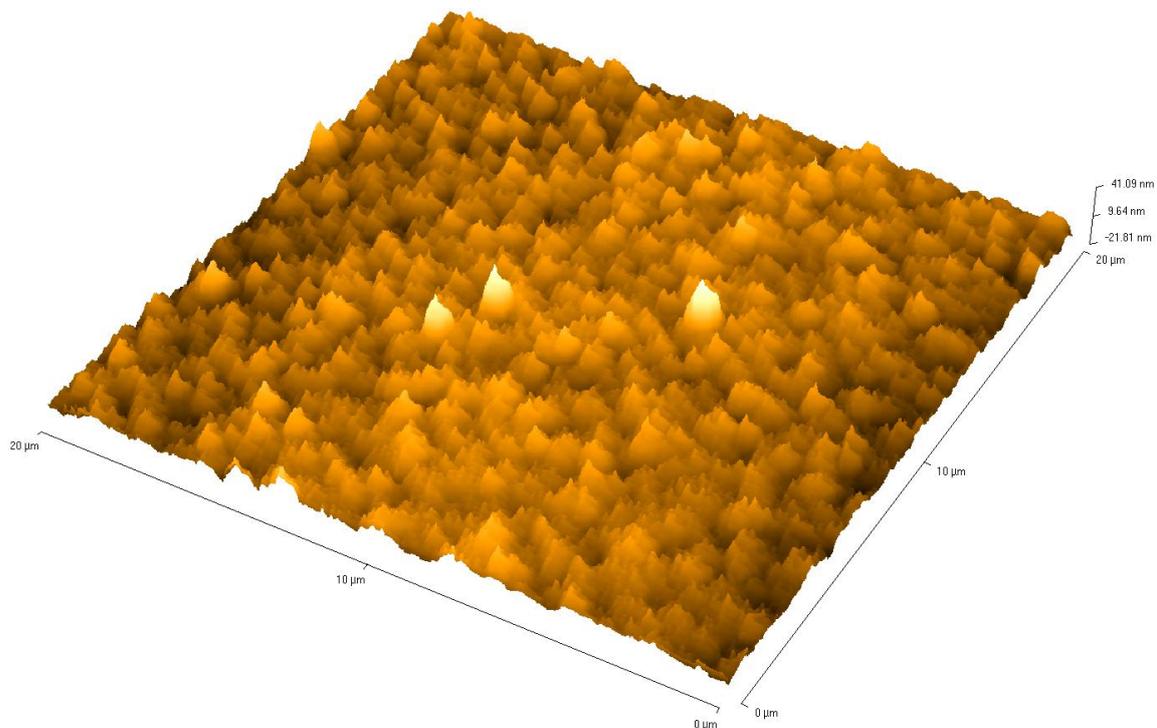


Figura 3. 32 – Topografia da superfície do polímero PAMAM: OB 35%, obtida por AFM no modo contato, Representação tridimensional. Área (20 x 20)  $\mu\text{m}$ .

A presença de OB na concentração de 35% na matriz de PMAM resultou em pequenas mudanças na topografia do material (Figura 3.32). Não houve grandes mudanças na morfologia da superfície do filme que possa ser determinada visualmente. Entretanto, a geometria dos glóbulos foi alterada de uma forma arredondada (Figura 3.31) para uma forma pontiaguda (Figura 3.32).

Outro material estudado foi o P3HT com OB puro e o P3HT + PS:OB 47%. A superfície do filme de P3HT:OB puro (Figura 3.34) também mostrou um material com possíveis rugosidade em sua superfície, entretanto, a diferença entre esta superfície e a topografia do material P3HT+ PS:OB 47%, (figura 3.35) está no tamanho das estruturas que compõem a superfície de ambos os materiais.

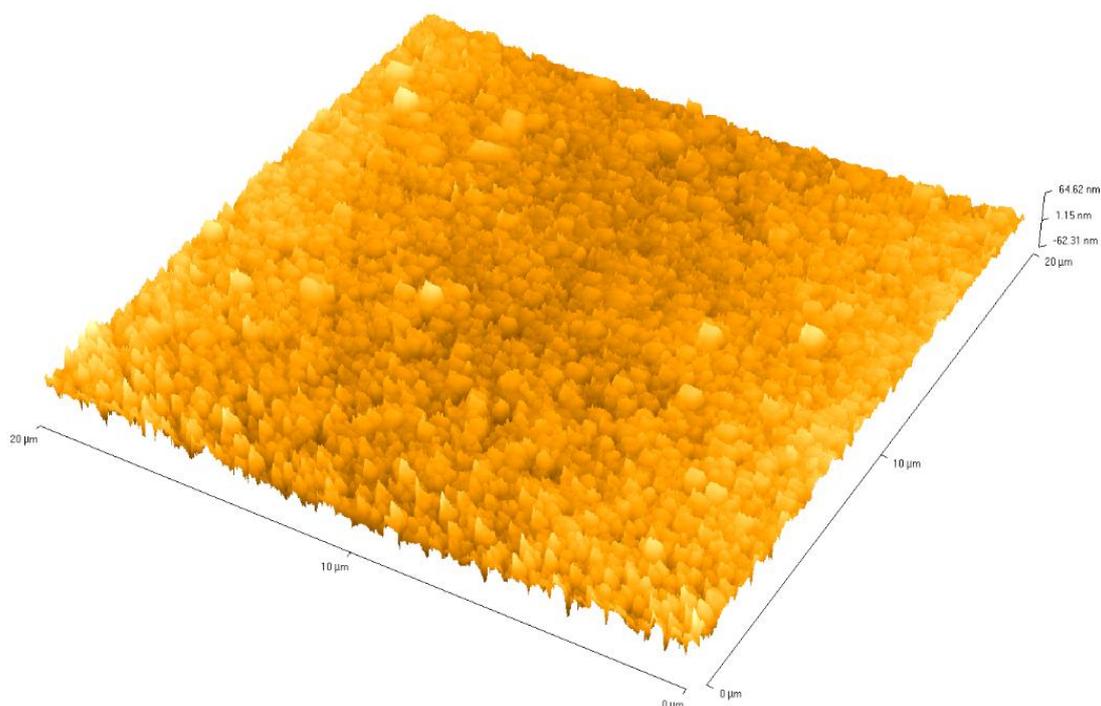


Figura 3. 33 – Topografia da superfície do polímero P3HT:OB puro obtida por AFM no modo contato, Representação tridimensional. Área (20 x 20)  $\mu\text{m}$ .

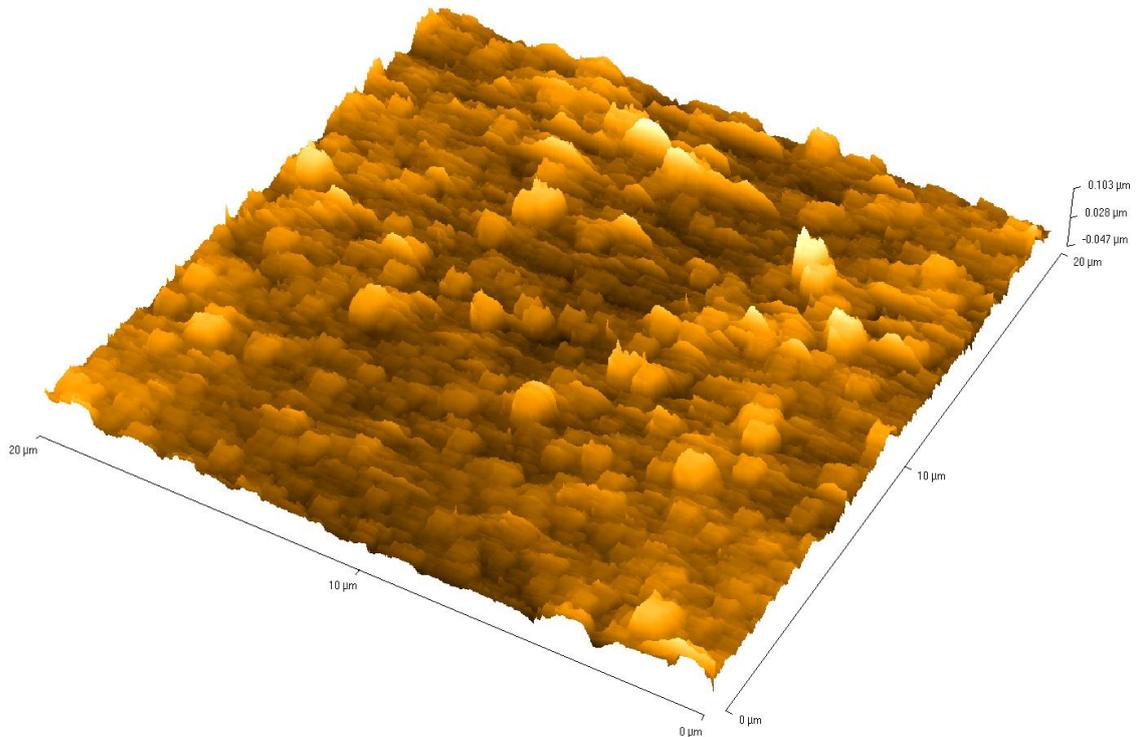


Figura 3. 34 – Topografia da superfície do polímero P3HT+PS: OB 47%, obtida por AFM no modo contato, Representação tridimensional. Área (20 x 20) μm.

A Figura 3.33 revela estruturas menores que, conseqüentemente, ocupam um espaço menor dentro da área de varredura e, por isso, se apresentam em grande número, resultando a possibilidade de rugosidade mais alta.

A Figura 3.34 mostra estruturas do material P3HT+PS: OB 47%, que apresentam geometrias similares à do material P3HT:OB puro, contudo, com dimensões maiores. Desta forma, estas estruturas ocupam um espaço maior dentro da área de varredura, e se apresentam em menor quantidade proporcionando possíveis rugosidades em tamanhos menores que o P3HT: OB puro.

# *Capítulo IV*

## *Conclusões e Recomendações*

## 4 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Através destes estudos preliminares, em linhas gerais, os dispositivos projetados, construídos e as medidas obtidas neste trabalho, permitem direcionar para a construção e caracterização de dispositivos fotovoltaicos baseados no uso do OB como dopante. Os dados obtidos são bastante promissores e sinalizam para o alcance do sucesso na construção desses dispositivos a partir de matrizes modificadas com OB.

Os resultados apresentados no capítulo III, no tópico referente aos dados experimentais e resultados I, foram dos dispositivos desenvolvidos baseados no modelo dos dispositivos fotovoltaicos desenvolvidos por Grätzel, com o propósito de observar o OB como eletrólito da camada ativa. Medidas de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  para as amostras confeccionadas foram mensuradas, embora os resultados obtidos fossem baixos quando comparados com a literatura. Contudo, os materiais empregados são novos e mostraram promissores.

No contexto dos dados experimentais e resultados I, apresentou-se o desenvolvimento de dispositivos usando o substrato de PET, desenvolvendo a configuração de dispositivo fotovoltaico orgânico monocamada, direcionados na busca de substratos flexíveis de menor custo, no propósito de substituir o substrato de vidro recoberto com FTO. Para estes dispositivos, conseguiu-se obter valores de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  sob iluminação de lâmpada, usando um multímetro para as referidas medidas. Entretanto, esse tipo de substrato apresentou diversas inviabilidades conforme relatado nesta pesquisa.

Novamente, trabalhou-se com substrato de vidro recoberto com FTO com configuração de dispositivo fotovoltaico orgânico monocamada. Acredita-se que as espessuras dos filmes das camadas ativas possam ter influenciado nos baixos resultados obtidos. Até essa etapa dos experimentos, as camadas ativas eram construídas manualmente, proporcionando assim, camadas ativas espessas.

Os resultados apresentados no tópico referente aos dados experimentais e resultados II abordaram a configuração monocamada em substrato de vidro recoberto com FTO, onde se fez o uso de camadas ativas com polímero semicondutor P3HT misturado com OB. Para efeito de comparação, construiu-se camada ativa usando o PS, um polímero isolante misturado com 47% de OB. A partir destes experimentos, os filmes dos dispositivos foram confeccionados com *spin coater*, o que proporcionou a construção de filmes mais finos.

As caracterizações foram realizadas usando lâmpadas e luz solar direta, para medidas de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$  com o multímetro, também foram realizadas caracterizações com

curvas I-V sob a luz ambiente do laboratório. As curvas levantadas mostraram efeitos semelhantes ao efeito fotovoltaico para os materiais das camadas ativas pesquisadas. Pelos resultados obtidos nessa etapa do trabalho, observou-se que as amostras confeccionadas com o polímero isolante misturado com o OB apresentaram melhores desempenhos. Embora já existam resultados na literatura usando o semicondutor P3HT para fazer dispositivos fotovoltaicos orgânicos com desempenho relativamente alto, nas pesquisas desenvolvidas nesse trabalho, o uso do P3HT não sinalizou vantagens em relação ao uso do polímero isolante PS.

Nesse trabalho, as pesquisas foram focadas apenas em materiais de baixo custo, que proporcionaram resultados animadores usando o polímero PS misturado com OB.

Os resultados apresentados nos tópicos que abrangem os dados experimentais e resultados III abordaram o uso dos polímeros isolantes PS e PMAM modificados com OB, na configuração de dispositivo fotovoltaico em monocamada, usando substrato de vidro recoberto com FTO. Foram realizadas medidas elétricas diretas dos dispositivos sob iluminação de lâmpadas e iluminação solar, fazendo-se uso de multímetro para as medidas. Tendo respostas interessantes com estes experimentos, pois as medidas foram realizadas com multímetros comuns, com cabos que apresentam impedâncias, que agregaram perdas substanciais das tensões e correntes geradas pelos dispositivos. Mesmo assim, obtiveram-se as medidas de  $V_{OC}$  e  $I_{SC}$ .

Os resultados mais empolgantes foram os caracterizados com curvas I-V, desenvolvidos com substratos tendo parte do FTO removidas, no qual se permitiu visualizar as curvas de tensão e corrente apenas dos filmes sem a interferência do filme condutor de FTO. Em várias amostras pôde-se observar um efeito fotovoltaico, entretanto, com valores bem abaixo aos relatados pela literatura vigente sobre o assunto.

Nesse trabalho, apresentou-se um material novo e promissor na área de pesquisa dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos, como também, o uso de óleos vegetais como dopante de polímeros para o desenvolvimento de dispositivo de baixo custo com tecnologia de fácil domínio e acessível.

Os resultados apresentados sugerem os seguintes trabalhos futuros:

- 1 Desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos orgânicos à base de polímeros isolantes com camadas ativas mais finas na ordem de nanômetros, a fim de facilitar a dissociação dos éxcitons nas interfaces dos materiais. O uso de novas técnicas de deposição para conseguir filmes nesta ordem de grandeza.

- 2 Desenvolvimento de novas estruturas usando os PS:OB 47% e PMAM:OB 35% em novas arquiteturas, como os dispositivos em bicamadas e heterojunção para melhorar os resultados já obtidos.
- 3 Síntese de novas misturas com polímeros, usando outros óleos vegetais abundantes na natureza, que apresentaram absorção na faixa do espectro visível.
- 4 Construção de novos eletrodos de contatos, usando técnicas de evaporação, com o intuito de diminuir as resistências dos contatos, e melhorando a coleta das correntes geradas.
- 5 Caracterizar as amostras usando o simulador solar. Caracterizar os filmes usando perfilômetro e AFM, buscando filmes com menos rugosidades. Correlacionar medidas das curvas I–V com as medidas de AFM.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] – Gamboa, R. M. Electricidade Solar, Estado Actual E Perspectivas, disponível em <http://solar.fc.ul.pt/roberto2001.pdf>, acessado em junho de 2007.
- [2] – Meirelles, B. R., Fabricação de Células Solares disponível em, [http://www.ifi.unicamp.br/~lunazzi/F530\\_F590\\_F690\\_F809\\_F895/F809/F809\\_sem1\\_2002/991446-relatoriofinal.pdf](http://www.ifi.unicamp.br/~lunazzi/F530_F590_F690_F809_F895/F809/F809_sem1_2002/991446-relatoriofinal.pdf), acessado em junho de 2007.
- [3] – Centro de Referência para Energia Solar e Eólica Sérgio de Salvo Brito, Energia Solar Princípios e Aplicações disponível em, <http://www.cresesb.cepel.br>, acessado em Maio de 2007.
- [4] – Donald W. A. under contract to the International Solar Energy Society, Transitioning to a Renewable Energy, disponível em, <http://whitepaper.ises.org>, acessado em maio de 2007.
- [5] – Meirelles, B. R., Fabricação de Células Solares, Relatório Final de Atividades do Instituto de Física Gleb Wataghin, Curitiba, 2002.
- [6] – Ahlswede, E., Muhleisen, W., bin Moh W., Mohd W. Hanisch, J. Powalla, M. Highly efficient organic solar cells with printable low-cost transparent contacts. Applied Physics Letters, Vol. 92, pp. 143307-3, 2008.
- [7] – Sakanoue, T., Fujiwara, E., Yamada, R., Tada, H. Visible light emission from polymer-based field-effect transistors. Applied Physics Letters, Japan, Vol. 84, pp. 3037-3039, 2004.
- [8] – Durães, J. A., Drummond, A. L., Pimentel, T. A. P. F., Murta, M. M., Bicalho, F. S., Moreira, S. G. C., Sales, M. J. Absorption and photoluminescence of Buriti oil/polystyrene and Buriti oil/poly(methyl methacrylate) blends. European Polymer Journal, Europa, Vol. 42, pp. 3324-3332, 2006.
- [9] – Pandey, A.K., Nunzi, J.M. Efficient flexible and thermally stable pentacene/C60 small molecule based organic solar cells. Applied Physics Letters, France, Vol. 89, pp. 213506-3, 2006.
- [10] – Thomazi, F. Métodos de transferência de camadas poliméricas Orientadas e seu uso em fotodetectores de luz Polarizada. Dissertação de Mestrado, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, PR, 2006.
- [11] – Unalan, H. E., Hiralal, P., Kuo, D., Parekh, B., Amaratung, G., Chhowalla, M. ible organic photovoltaics from zinc oxide nanowires grown on transparent and conducting single walled carbon nanotube thin films. Journal of Materials Chemistry, Vol. 10, pp. 10748-9, 2008.
- [12] – Lessmann, R. Medindo Mobilidade de Portadores em Materiais Orgânicos, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Curitiba, 2005.
- [13] – Roth, S., Carroll, D. one-Dimensional Metals. Wiley-Vch Vellag GmbH & Co. KGaA, Germany, 1995.
- [14] – Nodari, F. M. Propriedades Opto-Elétricas de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos Em Bicamadas. Dissertação de Mestrado, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, PR, 2005.

- [15] – Madelung, O. Introduction to Solid-State Theory. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1978.
- [16] – Thomazi, F. Métodos de transferência de camadas poliméricas Orientadas e seu uso em fotodetectores de luz Polarizada. Dissertação de Mestrado, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, PR, 2006.
- [17] – Toniolo, R. Efeito de Chaveamento da Resistência Elétrica em Dispositivos Feitos com Poli(5-amino-1-naftol). Dissertação de mestrado, Departamento de Física, Curitiba, PR, 2000.
- [18] – Canestraro, C. D. Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: Estudo De Camadas Ativas e Eletrodos, Tese de Doutorado, Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, PR, 2010.
- [19] – Roman, L. S. Organic Photodiodes. Dissertation n° 619, Linköping Studies in Science and Technology, 2000.
- [20] – Mano, E. B. Polímeros como Materiais de Engenharia, Edgard Blücher Ltda, S. Paulo, 1991.
- [21] – Bicalho, F. da S. Propriedades Físicas do Poliestireno e Poli (Metacrilato de Metila) modificados com Óleo de Buriti (*mauritia flexuosa*). Dissertação de Mestrado, Departamento de Física da Universidade Federal do Pará, PA, 2006.
- [22] – Svorcik, V., Lyutakov, O., Huttel, I. Journal of Materials Science Materials in Electronics. Thickness dependence of refractive index and optical gap of PMMA layers prepared under electrical field, Vol. 19, pp.363–367, 2008.
- [23] – Aouada, F. A. Síntese e caracterização óptica, morfológica e mecânica de hidrogéis de poliacrilamida com material eletro-óptico confinado: polímero condutor e cristais líquidos. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, PR, 2005.
- [24] – ROSA, S.C. Reações adversas a substâncias de preenchimento subcutâneo / Adverse reactions to subdermal filler substances. Sociedade Brasileira de Cirurgia Plástica, São Paulo, SP, Vol. 20(4), pp. 248-252, 2005.
- [25] – Netto, O. J. R. L., Wanderley, A. G., Araújo, S. B., Evêncio, L. B., Santana, D. P. Revista Brasileira de Farmácia, Vol. 90, pp. 112-116, 2009.
- [26] – Groenendaal, L. B., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H., Reynolds, J. R. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. Advanced Materials. Vol.12, pp. 481-494, 2000.
- [27] – Bayer AG, 339 340 Europa. Patent, 1988.
- [28] – H. C. Starck. Baytron P Datasheet. 2000. Disponível em [http://www.clevios.com/index.php?page\\_id=1533&prod\\_service\\_id=310&anw\\_id=97&showlogin=no&suchstart=938#anker1](http://www.clevios.com/index.php?page_id=1533&prod_service_id=310&anw_id=97&showlogin=no&suchstart=938#anker1) acessado em maio de 2010.
- [29] – Fan B., Hany R., Moser, J. E., Nüesch F. Enhanced cyanine solar cell performance upon oxygen doping. Organic Electronics, Vol. 9, pp. 85–94, 2008.
- [30] – Yu-Han C., Shin-Rong T., Chun-Yu C., Hsin-Fei M., En-Chen C., Sheng-Fu H., Chian-Shu H. Polymer solar cell by blade coating. Organic Electronics, Vol.10, pp. 741–746, 2009.

- [31] – Koeppel, R., Bossart, O., Calzaferri, G., Sariciftci, N.S. Advanced photon-harvesting concepts for low-energy gap organic solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 91, pp. 986–995, 2007.
- [32] – Groenendaal, L., Zotti, G., Jonas, F. Optical, conductive and magnetic properties of electrochemically prepared alkylated poly(3,4-ethylenedioxythiophene)s. *Synthetic Metals*, Vol. 118, pp. 105-109, 2001.
- [33] – SILVA, F. A. R. Estudo da mistura KDP/PEDOT:PSS para o desenvolvimento de Sensor de Pressão Flexível. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2009.
- [34] – Sigma Aldrich, Product Information, catalog number 698997, USA. Disponível em: [http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH\\_CONC\\_AT\\_PNO|BRAND\\_KEY&N4=698997|ALDRICH&N25=0&QS=ON&F=SPEC](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH_CONC_AT_PNO|BRAND_KEY&N4=698997|ALDRICH&N25=0&QS=ON&F=SPEC), acessado em janeiro de 2010.
- [35] – Na, S., Kim, S., Kwon, S., Jo J., Kim, J., Lee, T., Kim, D. Surface relief gratings on poly(3-hexylthiophen) and fullerene blends for efficient organic solar cells. *Applied Physics Letters*, Vol. 91, pp. 173509-3, 2007.
- [36] – Shuttle C. G., O' Regan B., Ballantyne A. M., Nelson J., Bradley D. D. C., de Mello, J., Durrant J. R. Experimental determination of the rate law for charge carrier decay in a polythiophene: Fullerene solar cell. *Applied Physics Letters*, Vol. 92, pp.093311-3, 2008.
- [37] – Vanlaeke, P., Swinnen, A., Haeldermans, I., Vanhoyland, G., Aernouts, T., Cheyns, D., Deibel, C., D'Haen, J., C., Heremansa, P., Poortmans J., Manca, J.V. P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 90, pp. 2150-2158, 2006
- [38] – Moreira, S. G. C., Guilherme, J., Alcântara, Jr. P. Espectro de absorção de óleos Vegetais. In: Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 20º em Caxambu-MG. Resumos SBF, Vol. 1, pp. 209, 1997.
- [39] – Albuquerque, M. L. S., Guedes, I., Alcantara jr, P., Moreira, S. G. C., Barbosa Neto, N. M., Corrêa, D. S., Zilio, S. C. Characterization of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) Oil by Absorption and Emission Spectroscopies. *Journal of the Brazilian Chemical Society, Soc. Brasileira de Química*, Vol. 16, pp. 1113-1117, 2005.
- [40] – Durães, J. A.; Compósitos Fotoprotetores - Síntese e Caracterização de Poliestireno e Poli (metacrilato de metila) modificados com óleo de buriti. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2004.
- [41] – Freitas, F. E. Célula Solar De SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Preparada Por “Spray” – Pirólise Ativada Com Corante Orgânico, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia, UNESP, São Paulo, SP, 2006.
- [42] – Silva, D. R. Influência da Radiação Gama em Filmes de PPV e PTHHT Caracterização óptica e Elétrica, Dissertação de mestrado, Instituto de Física da Universidade de Uberlândia, MG, 2009.
- [43] – Grätzel, M. Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye–Sensitized Nanocrystalline Energy Converter, *Journal of Chemical Education*, Vol. 75 pp. 6, 1998.
- [44] – Schmidt-Mende, L., Grätzel M. TiO<sub>2</sub> pore-filling and its effect on the efficiency of solid-state dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films*, Vol. 500, pp. 296-301, 2006.

- [45] - [http://www.goodcleantech.com/2008/05/ibm\\_uses\\_magnifying\\_lens\\_to\\_bo.php](http://www.goodcleantech.com/2008/05/ibm_uses_magnifying_lens_to_bo.php). Acessado em março de 2009.
- [46] – Valaski R., Canestraro, C.D., Micaroni, L., Mello, R.M.Q., Roma, L.S. Organic photovoltaic devices based on polythiophene films electrodeposited on FTO substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 91, pp. 684-688, 2007.
- [47] – Brabec, C. J., N. Sariciftci, S., Hummelen, J. C. Plastic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, Weinheim, Vol. 11, pp. 15-25, 2001.
- [48] – Macedo, A. G., Zanetti, F., Mikowski, A., Hummelen, J. C., Lepienski, C. M., da Luz, M. G. E., Roman, L. S. Improving light harvesting in polymer photodetector devices through nanoindented metal mask films, *Journal of Applied Physics*, Vol. 104, pp. 033714-6, 2008.
- [49] – Macedo, A. G., Zanetti, F., Mikowski, A., Hummelen, J. C., Lepienski, C. M., da Luz M. G. E., Roman, L. S. Improving light harvesting in polymer photodetector devices through nanoindented metal mask films, *Jornal of Applied Physicol*. Vol. 104, pp. 033714-6, 2008.
- [50] – Aga Jr, R. S., Gunther, D., Ueda, A., Pan, Z., Collins, W. E., Mu1, R., Singer, K. D. Increased short circuit current in organic photovoltaic using high-surface area electrode based on ZnO nanowires decorated with CdTe quantum dots. *Nanotechnology*, Vol. 22, pp. 465204-9, 2009.
- [51] – Ahlswede, E., Muhleisen, W., bin Moh W., Mohd W. Hanisch, J. Powalla, M. Highly efficient organic solar cells with printable low-cost transparent contacts. *Applied Physics Letters*, Vol. 92, pp. 143307-3, 2008.
- [52] – Valaski, R.; Silveira, E.; Micaroni, L.; Hummelgen, I. A., Photovoltaic devices based on electrodeposited poly(3-methylthiophene) with tin oxide as the transparent electrode. *Jornal solid state Electrochem*, Vol. 5, pp. 261- 264, 2001.
- [53] - Durães, J. A.; dispositivos Eletrônicos Orgânicos Baseados no Óleo de Buriti (Mauritia Flexuosa L.). Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2008.

## **APÊNDICES**

## APÊNDICE 1

### Produções Bibliográficas

#### **Artigo Publicado**

Silva, E. R.; Ceschin, A. M.; J. A. Durães.; A possible organic solar cell based on Buriti oil. In: 24th Symposium on Microelectronics Technology and Devices SBMicro 2009, Natal - RN. The Electrochemical Society (ECS) the society for solid-state and electrochemical science and Technology. EUA: Pennigton, 2009. v. 23. P. 553-556. (2009)

#### **Artigo Aceito**

Silva E. R.; Romariz A. R. S.; Ceschin A. M.; Study of organic MIM junctions for use in photovoltaic devices. In: 25th Symposium on Microelectronics Technology and Devices SBMicro 2010, São Paulo - SP. The Electrochemical Society (ECS) the society for solid-state and electrochemical science and Technology. EUA: Pennigton, artigo aceito. (2010)

#### **Resumo Publicado**

Silva, E. R. ; Ceschin, A. M. . Photovoltaic effect observed in junctions based on Buriti oil. In: 11 th International Conference on Advanced Materials (ICAM2009), 2009, Rio de Janeiro. 11 th International Conference on Advanced Materials, 2009

## A possible Organic Solar Cell Based on Buriti Oil

E. R. da Silva <sup>a</sup>, J. A. Durães <sup>b</sup> and A. M. Ceschin <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Engenharia Elétrica - Laboratório de Dispositivos e Circuito Integrado, Universidade de Brasília, CP 4386, CEP 70904-970 Brasília DF - Brasil

<sup>b</sup> Instituto de Química – Laboratório de Pesquisa em Polímeros, Universidade de Brasília,  
CEP 70904-970 Brasília DF – Brasil

This work proposes a new approach - the possible production of organic solar cells, based on Buriti oil. We propose the formation of an active layer, three types of mixture, always exploring the use of Buriti oil. The active layers were deposited by spin coating the mixture of Buriti oil: polystyrene (PS), Buriti oil: poly (3- hexylthiophene) (P3HT) and blend Buriti oil: PS plus P3HT. For the three devices investigated here, we use a glass substrate, coated with fluoride-doped tin oxide (FTO). An electrode of poly (3,4-ethylenedioxythiophene) / poly (4-styrenesulfonate) (PEDOT / PSS) was deposited by spin coating. The other electrode was painted on top, with silver conductive ink (Ag). We show two different illuminations for the characterization of the devices. For the acquisition of measures: resistance ( $\Omega$ ), open circuit voltage ( $V_{OC}$ ) and the short circuit current ( $I_{SC}$ ) a common digital multimeter was used.

### Introduction

Organic solar cells are being investigated for their potential use in the cheap and clean conversion of abundant solar energy. In addition, polymer solar cells have attracted considerable attention because of their potential use in low-cost, lightweight, solution processable and flexible large-area panels (1). In the best performing solid state organic solar cells reported to date (2,3), a conjugated polymer is blended with an electron accepting material, to form the bulk-heterojunction structure for efficient exciton dissociation (3,4). Academic attention has focused on blends of poly (3-hexylthiophene) (P3HT) and [6,6]-phenyl C61-butyl acid methyl ester (PCBM), since these two materials show the highest power conversion efficiency in their bulk-heterojunction which is around 5%. The combination of unique semiconducting electronic property and mechanical aspects similar to conventional plastics is an attractive feature in spite of the lower efficiencies prevailing in these systems. Each polymer has unique properties and responds differently to different stimulus. However, its characteristics can be improved by blending two polymers or by adding some compounds called additives, producing interesting results. As an example we can take a polystyrene (PS) matrix mixed with Buriti oil: this modified material shows a very broad absorption between 150 to 400 nm with a maximum at 320 nm (6,7). Figure 1 shows the spectrum of absorption for four types of concentration of Buriti oil in PS matrix.

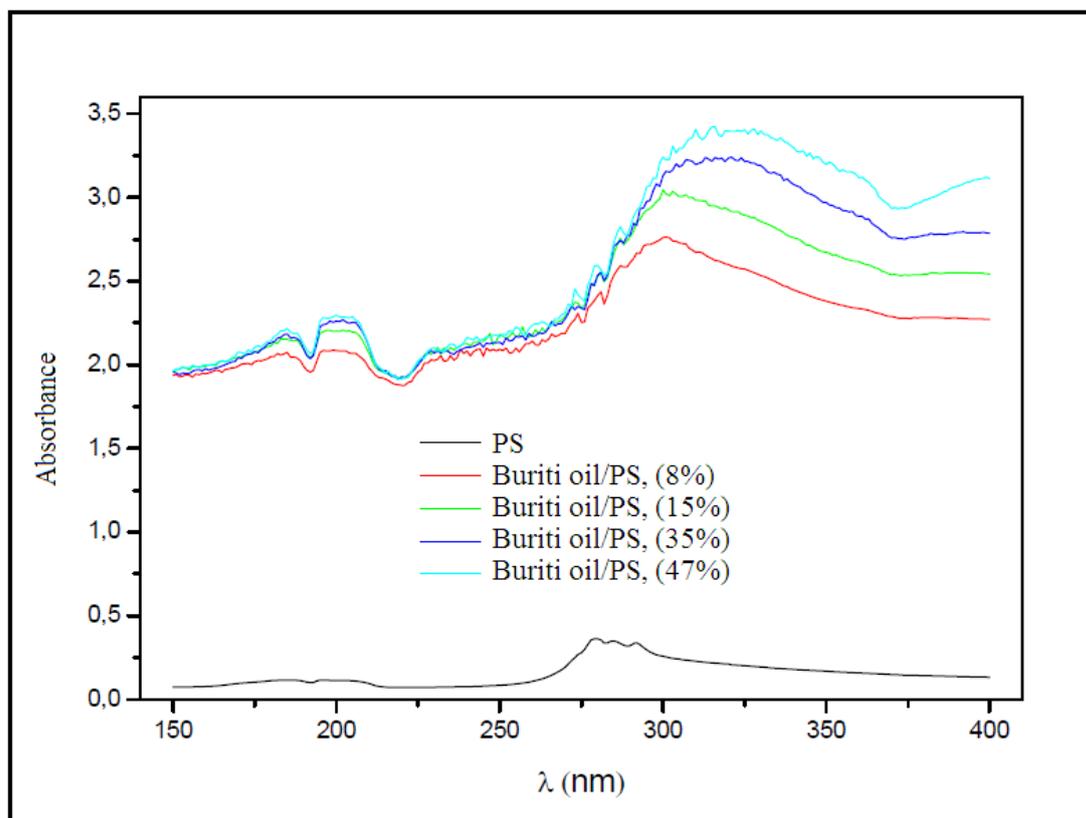


Figure 1. Spectra of absorption of UV radiation of PS films and PS- Buriti oil (7).

This feature makes it a promising candidate for photovoltaic studies. Based on this result we decided to investigate Buriti oil: P3HT, Buriti oil:PS and Buriti oil:PS:P3HT mixtures in solar cell fabrication. Thus, the possible fabrication of the Buriti oil solar cell and its results are reported and discussed here.

### Sample Preparation

The devices consist basically of an active layer made of Buriti oil:PS or Buriti oil:P3HT films or Buriti oil:PS:P3HT material, placed in-between the bottom electrode of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT/PSS) and the top silver (Ag) electrode. Devices were assembled on glass substrates covered with fluoridedoped tin oxide (FTO), with planar resistance in order of 30  $\Omega$ /cm without further treatment. The active layer and the bottom electrode were deposited by spin coating (6000 and 5000 rpm respectively) while the silver electrode was painted. PEDOT: PSS was used in order to smooth the FTO surface and to decrease the hole barrier. A first kind of active layer was prepared through deposition (6000 rpm spin coating) of a solution prepared by dissolving appropriate amounts of PS and Buriti oil 46.81 wt% (extracted with supercritical CO<sub>2</sub>) at room temperature in analytical grade reagent chloroform. The second kind of active layer was prepared through deposition of Buriti oil and P3HT mix dissolved in analytical grade reagent toluene. The last active layer was prepared by mixing Buriti oil:PS with P3HT dissolved in an analytical grade reagent chloroform.

After each spin coating deposition, the films were dried in a stove at 100 °C for about 15 minutes. Devices of active area  $A \sim 2,0$  cm<sup>2</sup> were obtained. Figure 2 shows a schematic view of the finished device.

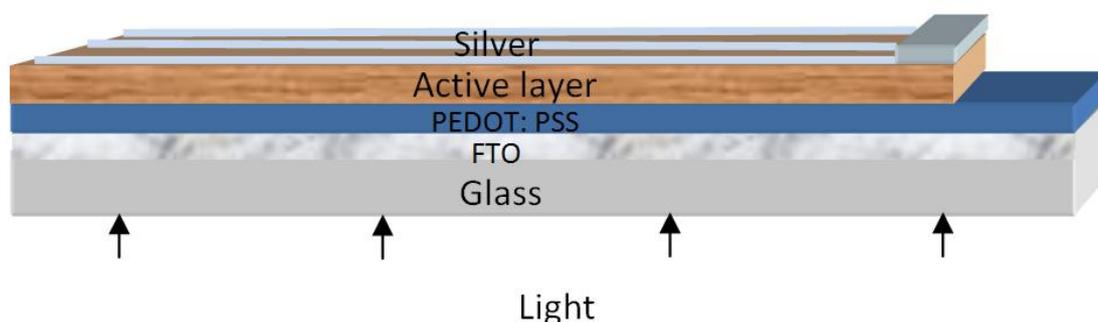


Figure 2. Structure of the Buriti oil solar cell.

### Characterization

The measurements were obtained using a common digital multimeter, model ET-2042C, Minipa. The samples were subjected to direct irradiation of an Hg spectral lamp (80 W) for five minutes. For such measures, we did not consider neither interference of the illumination nor the sample's angle of inclination. The series resistance of the device was also collected, as this is one that has a direct relation with the value of this measure, as shown in Table 1, the lower the resistance, the greater the current collected. All the results are shown in Table 1.

Table 1. VOC and ISC for the different solar cell illuminated with an Hg spectral lamp (80W).

	VOC (mV)	ISC (mA)	R ( $\Omega/\text{cm}^2$ )
Buriti oil: PS	2.1	0.09	74.0
Buriti oil: P3HT	1.8	0.02	36.9
Buriti oil: PS+P3HT	1.7	0.01	71.7

To observe a real situation, the same sample group was exposed to direct sunlight, in hours of intense sun, between 11:00 am and 01:00 pm, taking into account that all samples had an exposure time of approximately five minutes. In this step, a convergent lens was used to concentrate the solar light on the device, (8, and 9). In this experiment, angle of incidence and the solar irradiation were not measured. The results are shown in Table 2.

Table 2. VOC and ISC for the different solar cell illuminated by direct solar light.

	VOC (mV)	ISC (mA)	R ( $\Omega/\text{cm}^2$ )
Buriti oil: PS	6.2	0.09	74.0
Buriti oil: P3HT	3.3	0.03	36.9
Buriti oil: PS+P3HT	2.5	0.02	71.7

### Results and analysis

Based on the values of VOC and ISC obtained for the samples, it can be clearly observed that sunlight exposure provided better results when compared to the artificial

illumination. The main reason for such a situation could be related to the use of Hg lamp that is not appropriated. In spite of this, the devices based-on Buriti oil presented good performances in both cases. This effect may be due to the lower resistance value of the first samples. When the illumination is promoted by the sun the VOC increases but the ISC remains the same, maybe as a consequence of the resistance value or because the samples becomes hotter. For the samples made with Buriti oil: P3HT and Buriti oil: PS: P3HT materials and illuminated by the spectral lamp, similar results for VOC and ISC were observed. Under sunlight illumination the values of VOC and ISC are greater than that obtained for the spectral lamp lighting.

## Conclusions

In this paper we show that Buriti oil:PS and Buriti oil P3HT materials can be used as an active layer for solar cells. The behavior of the samples based-on Buriti oil:PS showed better results for the two types of illumination. It is important to emphasize that these results are just a part of the devices characterization which still requests the fulfillment factor (FF) as well as cell efficiency determination. Such calculations are on process but all the obtained data are satisfactory and promising because our main aim is to develop solar cells using more accessible organic materials, such as the Buriti oil: PS blend.

## Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge CNPq and NAMITEC/Milenio Institute for financial support.

## References

1. A.K. Pandey, S. Dabos-Seignon and J.M. Nunzi, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 113506.
2. W.Ma, C.Yang, X.Gong, K.Lee, A.J.Heeger, Adv. Func. Mater. 15 (2005) 1617.
3. A.Pivrikas, P.Stadler, H.Neugebauer, N.S.Sariciftci, Organic Electronics 9 (2008) 775.
4. C.J.Brabec, N.S. Sariciftci, J.C.Hummelen, Adv.Funct.Mater. 11 (2001) 15.
5. D.Gupta, M.Bag, and K.S.Narayan Appl. Phys. Lett 93, (2008) 163301.
6. J.A. Durães, A.L. Drummond, T.A.P.F. Pimentel, M.M. Murta, S.G.C. Moreira, F.S. Bicalho and M.J. Araújo Sales, Eur. Polym.J. 42 (2006) 3324
7. J.A. Durães, *Compósitos Fotoprotetores-Síntese e Caracterização de Poliestireno e Poli(metacrilato de metila) Dopados com Óleo de Buriti (Mauritia Flexuosa)* Dissertação de mestrado do Instituto de Química da Universidade de Brasília (2004).
8. [http://www.stumbleupon.com/toolbar/#topic=Alternative%20Energy&url=http%2053A%252F%252Fcausecast.org%252Fnews\\_items%252F7304](http://www.stumbleupon.com/toolbar/#topic=Alternative%20Energy&url=http%2053A%252F%252Fcausecast.org%252Fnews_items%252F7304)
9. [http://www.goodcleantech.com/2008/05/ibm\\_uses\\_magnifying\\_lens\\_to\\_bo.php](http://www.goodcleantech.com/2008/05/ibm_uses_magnifying_lens_to_bo.php).

## Study of organic MIM junctions for use in photovoltaic devices

E. R. Silva , A. R. S. Romariz and A. M. Ceschin

Departamento De Engenharia Elétrica, Laboratório de Dispositivos e Circuito Integrado (LDCI), Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Brasília. CP 4386, CEP: 70904-970 Brasília – DF Brasil

We report here photovoltaic effects on Buriti oil (*Mauritia flexuosa*) mixed in an insulating polymers matrix. The samples studied here consist of an active layer based on polystyrene (PS) and poly (methilmethacrilate) (PMMA) mixed with Buriti Oil (BO). The structure of the device was glass/FTO/ Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT): poly (styrenesulfonate) (PSS)/ active layer/ Ag. These mixtures are promising materials in the fabrication of organic photovoltaic devices. The advantage of these mixtures is their low cost of production and ease in fabrication. Electrical measurements were obtained in both a lit room and in the dark. We can observe photovoltaic effects in all samples mixed with OB. This effect is very interesting because we are working with an insulating polymer instead of the semiconductor polymer. In this work we have been developing a junction of the metal– insulator–metal (MIM) diode that acts like a photovoltaic device.

### Introduction

In the past years, various new materials and mixtures for fabricating photovoltaic devices have been proposed for higher conversion efficiencies and lower cost processes (1, 2). Organic solar cells are being investigated for their potential use in the clean conversion of solar energy through large-area solar panels (3, 4, and 5). Academic attention has focused on blends of poly (3-hexylthiophene) (P3HT) and [6, 6]-phenyl C61-butyc acid methyl ester (PCBM) since these two materials show the highest power conversion efficiency in their bulkheterojunction, which is around 5% (6).

Each polymer has unique properties and responds differently to different stimuli. However, its characteristics can be improved by blending two polymers or by adding some compounds called additives thus producing interesting results. As an example we can take the BO mixed in a PS matrix and one mixed in a PMMA matrix. This modified material shows a very broad absorption between 250 to 400 nm with a maximum at 320 nm (7). Based on this result we decided to investigate the OB mixtures in the fabrication of photovoltaic devices. One possible way to enhance the quantum efficiency of a photovoltaic device is to add dyes that have high absorption efficiency to the host materials (8). The addition of BO in the PS and PMMA matrices increases this efficiency. The OB is added with the polymers to improve the efficiency on the active layers of the insulating materials. In this paper, we will present photovoltaic parameters on devices based on insulating polymers mixed with BO deposited on a substrate

covered with fluorine doped tin oxide (FTO). The devices were fabricated by the spin coating technique, the open circuit voltage ( $V_{OC}$ ) and short-circuit current density ( $J_{SC}$ ) of the BO/PS device are 0.3V and 0.39 nA/cm<sup>2</sup> respectively, which is 0.212V higher than BO/PMMA devices. The fill factor ( $FF$ ) that defines power extraction efficiency of BO/PS devices is 0.26, against 0.20 in the BO/PMMA devices.

## Experimental

Our devices were based on previous studies about insulating polymers mixed with BO (7). The material for the active layer BO/PS and BO/PMMA of the MIM junction was chosen because this materials posses two region's absorption: the first range in 250 at 400 nm that has a peak at 320 nm and the second in the range of 500 at 700 nm. The fact these materials absolve in visible region, allow to realization of study about applications in photovoltaic devices (9). We were still able to get good results from the investigation of BO for make photovoltaic devices.

The samples were assembled on glass substrates covered with FTO. The resistance of the plate is  $\approx 41-60 \Omega / \square$ . Prior to depositing the layers, part of the FTO substrate was removed; the FTO was corroded using a homogenous ink prepared with powdered zinc (Zn). Additionally, it is possible to use tape or enamel in order to save part of the FTO. After these procedures, the substrate is dipped in a diluted solution of hydrochloric acid (HCl). After the corrosion stage the substrate goes through a cleaning process that was also performed before corrosion. The substrates are cleaned to remove grease and residual chemicals. Corrosion is necessary to avoid short circuits between the device's electrode contacts (10). The devices were fabricated in a typical sandwiched structure with the active layers sandwiched between two electrodes: the bottom electrodes consist of conducting polymer film deposition of (PEDOT: PSS) purchased from Bayer. This forms the anode that was deposited on the FTO. We use it in order to increase the positive carrier collection of the active layer. The film was made using the spin coating technique with 6000 rotations per minute (rpm) for 55 seconds. Next, it was dried in an oven at a temperature of 50 ° C for 15 minutes. The cathode was made with a conductive ink of silver (Ag) acquired from Silver Ink having 99% purity, with painting done by hand, because more precise techniques were not available. The materials used in the active layer were pure PS, PS mixed with 47% BO, pure PMMA and PMMA mixed with 35% BO. Four types of active layers were used. All the mixtures were made with an appropriate quantity of the analytical reagent chloroform at room temperature. Before the deposition, the solutions were stirred with magnetic agitate for 30 minutes in order to ensure greater uniformity for the mix. A schematic view finished device (glass / FTO / PEDOT: PSS / active layer / Ag) is shown in figure 1. The film thicknesses of the active layers were measure using a Dektak 150 profilometer. These values are about 1 $\mu$ m. We could not obtain a thinner device because of the high viscosity of the material. In our final device the active area is approximately 0.09 cm<sup>2</sup>.

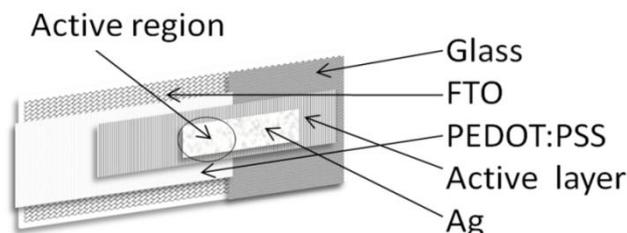


Figure 1: Schematic of the finished Device

## Results and Discussion

The devices with different active layers were prepared following the procedure described above at room temperature. The current–voltage ( $I$ - $V$ ) characteristics were measured using a Keithley 2400 programmable software semiconductor measuring system. In all samples without oil devices using only insulating polymer like PS and PMMA, ohmic behavior was observed for bias voltage between -2 and 2 V. The device with pure PS has greater resistance than the one with pure PMMA. Perhaps this happens due to differences in layer thickness or intrinsic material properties. But when BO is added to the mixture, we get a different behavior for  $I$ - $V$  curves in the two cases. We observed that the sample of PS / BO had larger current than PMMA/BO. Figure 2 shows the curves for the PS mixture with and without BO 47%. In Figure 3 we have curves for the PMMA mixture with and without BO 35%. In these two cases we observed curves that look like MIM diode characteristic curves.

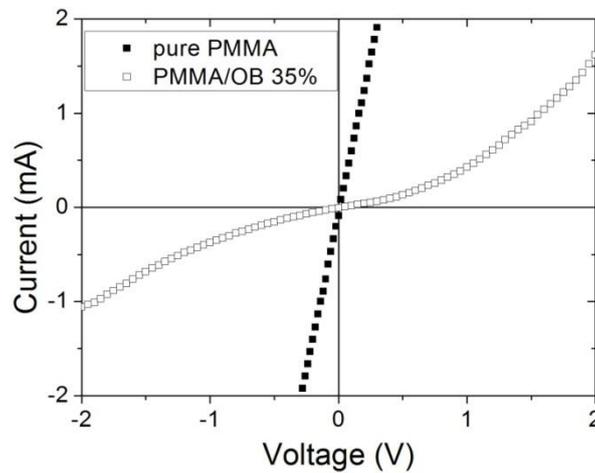


Figure 2 The  $I$ - $V$  Curves characteristics of ohmic behavior and MIM diode for the PMMA.

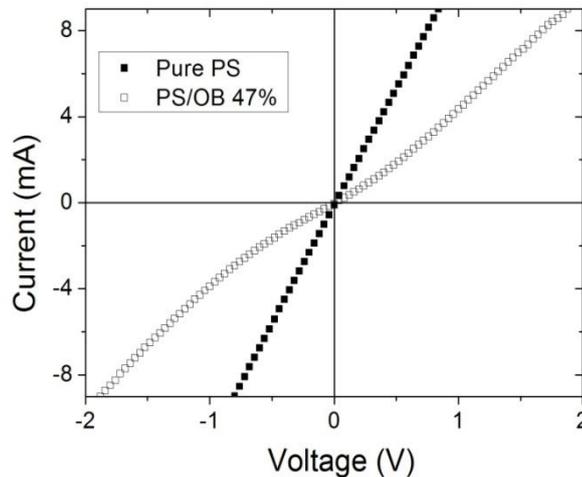


Figure 3 The  $I$ - $V$  Curves characteristics of ohmic behavior and MIM diode for the PS.

We also noticed a photovoltaic effect in the junctions based in BO at room temperature. Measurements were taken both in the dark and with the room fluorescent light on. In all observations we saw slight photovoltaic effects in all devices made using insulating polymers with BO mixtures in the active layer. In Figure 4 this effect is shown for PS/BO and in Figure 5 for PMMA/BO.

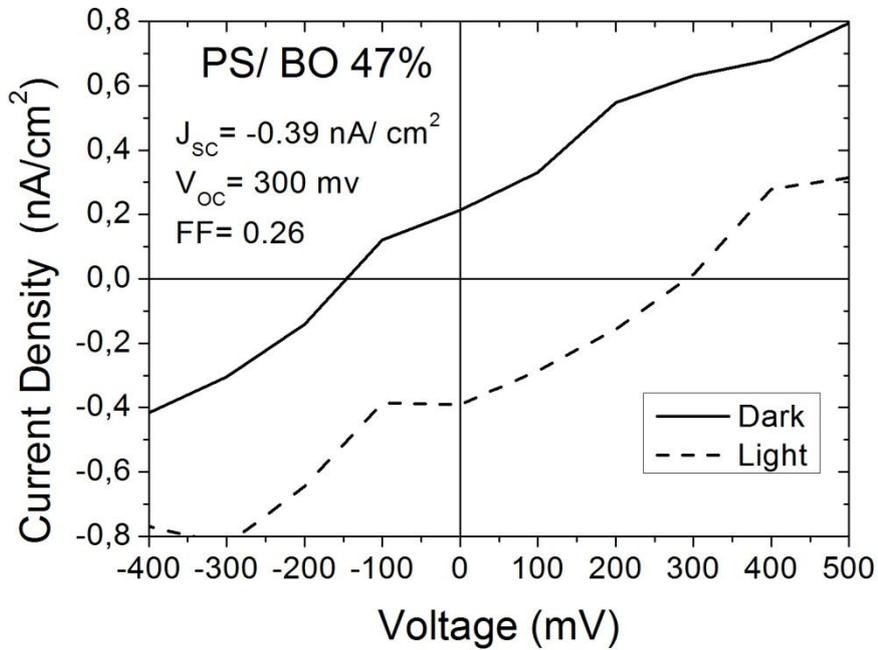


Figure 4 Curve characteristics: PS dark and light.

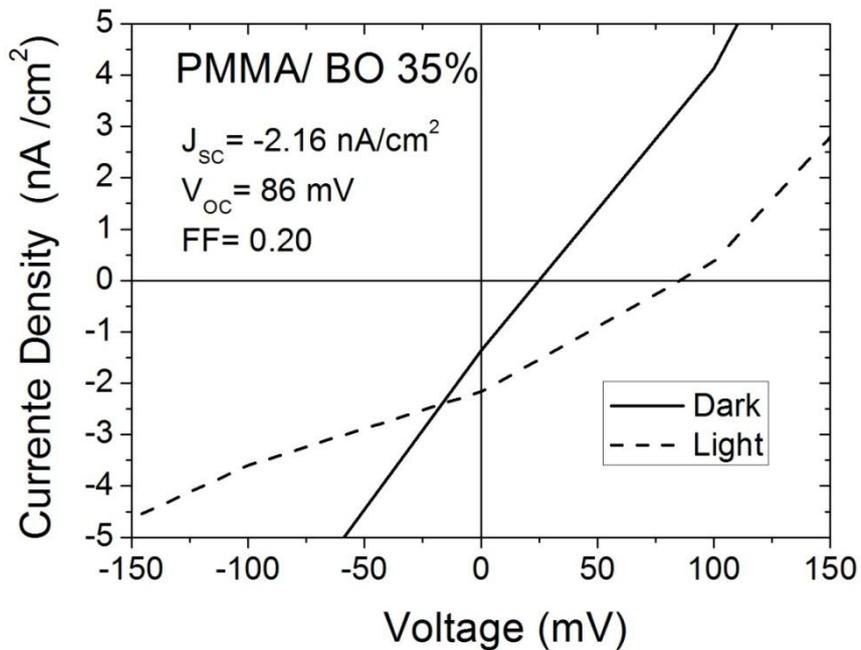


Figure 5 Curve characteristics: PMMA dark and light.

For such measures, we did not consider either air mass coefficient or the sample's inclination angle for these characterizations, because we don't have characterization equipments. Thus we are unable to calculate the conversion efficiency ( $\eta$ ). The voltage bias was varied from -1 to 1 V but here it is shown with a smaller interval to better visualize this slight effect. In Table 1 the values are shown for the samples insulating polymer mixed with BO, for  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  and fill factor  $FF$ . In summary these parameters are important for characterizing our devices. The  $FF$  is the ratio that determines the maximum operating current and voltage of the photovoltaic device and was calculated as:  $FF = V_p \cdot I_p / V_{oc} \cdot I_{sc}$  (11). All the values are extracted from the curves.

Table 1. Summary of the photovoltaic devices performance with and without light.

<b>Active Layer</b>	<b><math>V_{oc}</math> (mV)</b>	<b><math>J_{sc}</math> (nA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>FF</math></b>
<b>PS/BO 47%</b>	300	0.39	0.26
<b>PMMA/BO 35%</b>	86	2.16	0.20

We have seen that the insertion of BO at the matrices of insulating polymers such as PMMA and PS promote the absorption of photons and therefore the formation of excitons. However, we do not have a maximum absorption; because of the peak of absorption of the active layers is in range of 200 to 400 nm, while the illumination used was in the visible region. The excitons generated were dissociates and the charges created were collected in their respective electrodes to form the short-circuit Current ( $I_{sc}$ ). This current is small due to the film thickness of the active layer. Thus carriers' recombination could be occurring before they reach their respective electrodes.

The measured  $V_{oc}$  was 0.08 V to PMMA/BO and 0.3 V to PS/BO. For the PS/BO this number is roughly the same as the difference in work function between PEDOT: PSS and Ag. However for the PMMA/BO this number is lower than the difference in work function between PEDOT/PSS and Ag. All this contributed for the values low  $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$  and  $FF$ . The results obtained here are very below that reported in recent papers (12, 13).

## Conclusion

We have been working with polymer insulating with additions of material cheap an abundant of in nature. We presented preliminary results for the MIM junction diode. We used BO mixed with insulating polymer to form the active layers. This way we get a value for  $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$  and F.F, but we can observe photovoltaic effect in the majority of the samples with the BO. The active layers have a region of absorption outside of the solar spectrum and the thickness was thick. Because of the collection the carrier was hindered before to reach the collector's electrode. The devices shown here is very easy to make and can be made in a large area.

## Acknowledgments

The authors gratefully for the financial support received from National Counsel of Technological and Scientific Development (CNPq), National Institute of Science and Technology of Micro and Nanoelectronics Systems (NAMITEC). This paper was partially supported from a scholarship, granted by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) for the first author that also wishes to thank for this.

### References

1. Könenkamp R, Dloczik L, Ernst K, and Olesch C, (2002) *Physica E* 14 219 – 223.
2. Ahlswede E, Muhleisen W, Wahi MWM, Hanisch J, Powalla M, (2008) *Appl. Phys. Lett.* 92, 143307.
3. Pandey A.K, Dabos-Seignon S and Nunzi J.M, (2006) *Appl.Phys. Lett.* 89 113506.
4. Pivrikas A, Stadler P and Neugebauer H, (2001) *Adv. Funct. Mater.* 11 15.
5. Shaheen S.E, Radspinne R, Peyghambarian N and Jabbour G.E, (2001) *American Institute of Physics*. DOI: 10.1063/1.1413501.
6. Lee SB, Katayama T, Kajii H, Araki A, Yoshino K, (2001) *Synthetic Metals* 121 1591–1592.
7. Durães J.A, Drummond A.L, Pimentel T.A.P.F, Murta M.M, Moreira S.G.C, Bicalho F.S and Sales M.J.A, *Eur. (2006) Polym. J.* 42 3324.
8. Schmidt-Mende L, and Grätzel M, (2006) *thin Solid Filmes* 500 296-301.
9. Silva, E. R.; Ceschin, A. M. ; J.A.Durães . A possible organic solar cell based on Buriti oil. In.. *Microelectronics Technology and Devices SBMicro 2009*. EUA: Pennigton, 2009. v. 23. p. 553-556.
10. Macedo A.G, Zanetti F, Mikowski A, Hummelen, J.C, Lepienski C.M, da Luz M.G.E and Roman, L.S, (2008)*Journal of Applied Physics*, 104, Issue 3, pp. 033714-033714-6.
11. Languenza E.L, Patyk R.L, Mello R.M.Q, Micaroni L, Koehler M, and Hümmelgen I.A, (2007) *J Solid State Electrochem* 11:577-580.
12. Zhan X, Tan Z, Domercq B, An Z, Zhang X, Barlow S, Li Y, Zhu D, Kippelen B and Marder SR, (2007) *J. Am. Chem. Soc.* 129 7246.
13. Ie Y , Uto T, Saekia A, Seki S, Tagawa S, Aso Y, (2009) *Synthetic Metals* 159 797–801.

### Photovoltaic effect observed in junctions based on Buriti oil

E. R. da Silva<sup>\*</sup>, A. M. Ceschin

(1) Departamento de Engenharia Elétrica - Laboratório de Dispositivos e Circuito Integrado, Universidade de Brasília, CP 4386, CEP 70904-970 Brasília DF – Brasil, e-mail: elizsilva@unb.br

<sup>\*</sup> Corresponding author.

**Abstract** - We decide to investigate the Buriti oil mixtures in solar cells fabrication. The samples consist of an active layer (mixture of Buriti oil with PS or PMMA) sandwiched between two electrodes (PEDOT:PSS and Ag). The samples were subjected to direct irradiation solar light and its  $V_{oc}$  and  $I_{sc}$  were measured. The  $I$ - $V$  curves were obtained in the lit room and the dark. We can observe the photovoltaic effect in all samples.

Organic photovoltaic devices have attracted considerable attention because of their potential for use in low-cost, lightweight, solution- processable and flexible large-area panels [1]. Each polymer has unique properties and responds differently to different stimulus. However, its characteristics can be improved by blending two polymers or by addition of some compounds called additives, producing interesting results. As an example we can take the Buriti oil mixed in polystyrene (PS) or mixed in the Poli(metacrilato de metila) (PMMA). These modified materials show a very broad absorption between 250 to 400 nm with a maximum at 320 nm [2]. This makes it a promising candidate for photovoltaic studies. Based on this result we decide to investigate the Buriti oil mixtures in solar cells fabrication.

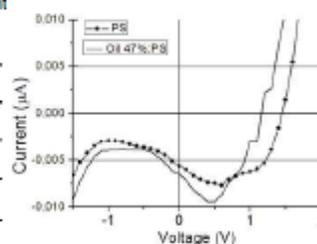
The samples were assembled on the glass substrates covered with fluorine-doped tin oxide (FTO). The active layers were sandwiched between two electrodes: the bottom electrodes consist of a film of poly (3, 4-ethylene dioxythiophene: poly(4-styrene sulfonate) (PEDOT: PSS) deposited by spin coating at 6000 rpm and were dried at room temperature, for one day under environmental conditions and silver (Ag) electrode was painting on the top of the device. Four types of active layers were used. Two types consisted in pure materials: PS and PMMA and the others two were mixture of PS: Buriti oil 47% and PMMA:Buriti oil 35%. All the mixtures were made with an appropriate quantity in the analytical reagent chloroform at room temperature. Such concentration was chosen based on previous studies [2]. In this way we obtained final devices with active area of 2 cm<sup>2</sup> whose structures are PEDOT: PSS/ Active layer /Ag.

The samples were subjected to direct irradiation solar light between 10:00 and 11:00 am by one minute. In this step, a convergent lens was used to concentrate the solar light on the samples. For such measures, we did not consider neither interference of the illumination nor the sample's angle of inclination. The open circuit voltage ( $V_{oc}$ ) and the short-circuit current ( $I_{sc}$ ) were measured using a common digital multimeter model ET-2042C Minipa. The table 1 shows these results. We observed that the values  $V_{oc}$  and  $I_{sc}$  of the samples with active layer using Buriti oil are more efficient than samples with pure PS or PMMA active layer. The junction effect characteristics were observed under laboratory illumination in room temperature with a Keithley 2400 programmable software semiconductor measuring system LabView. The voltage bias swept from -1.5 to 2 V. Figure 1 shows the  $I$ - $V$  curve of PEDOT:PSS/Buriti oil 47%:PS/Ag and pure PS. Figure 2 shows the  $I$ - $V$  curves of PEDOT:PSS/Buriti oil 35%:PMMA/Ag and pure PMMA.

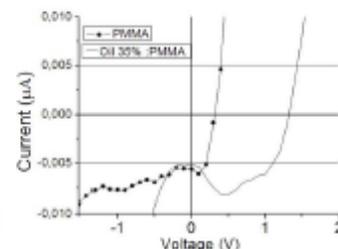
The Buriti oil is a potential new material for use in solar cell and we believe that in few times a better result will be obtained.

**Table 1:**  $V_{oc}$  and  $I_{sc}$  measurements for the different solar cell illuminated under direct solar light.

Layer active	$V_{oc}$ (mV)	$I_{sc}$ (mA)
PS	1.0	0.01
PMAM	0.9	0.02
Buriti oil 47%: PS	1.9	0.03
Buriti oil 35%: PMAM	1.4	0.01



**Figure 1:**  $I$ - $V$  curve of PEDOT:PSS/Buriti oil 47%:PS/Ag.



**Figure 2:**  $I$ - $V$  curves of PEDOT:PSS/Buriti oil 35%:PMMA/Ag

#### References

- [1] A.K. Pandey, S. Dabos-Seignon and J.M. Nunzi, Appl.Phys. Lett. 89 (2006) 113506.  
[2] J.A. Durães, A.L. Drummond, T.A.P.F. Pimentel, M.M. Murta, S.G.C. Moreira, F.S. Bicalho and M.J. Araújo Sales, Eur. Polym.J. 42 (2006) 3324.