

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE
HETEROJUNÇÃO LIVRES DE FULERENO: PBTPD/N2200**

PATRICK PASCOAL DE BRITO SILVA

**TESE DE DOUTORADO EM ENGENHARIA DE SISTEMAS
ELETRÔNICOS E AUTOMAÇÃO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

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

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES
DE HETEROJUNÇÃO LIVRES DE FULERENO:
PBTTPD/N2200**

PATRICK PASCOAL DE BRITO SILVA

ORIENTADORA: ARTEMIS MARTI CESCHIN

**TESE DE DOUTORADO EM ENGENHARIA DE SISTEMAS
ELETRÔNICOS E AUTOMAÇÃO**

**BRASÍLIA/DF, 07 DE FEVEREIRO – 2020
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA**

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES
DE HETEROJUNÇÃO LIVRES DE FULERENO:
PBTTPD/N2200**

PATRICK PASCOAL DE BRITO SILVA

**TESE 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 DOUTOR.**

APROVADA POR:

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

**RAFAEL AMARAL SHAYANI, Dr., ENE/UNB
(EXAMINADOR INTERNO)**

**ROSEANY DE VASCONCELOS VIEIRA LOPES, Dr., UNB/GAMA
(EXAMINADOR EXTERNO)**

**FERNANDO JOSEPETTI FONSECA, Dr., PSI-EP/USP
(EXAMINADOR EXTERNO)**

BRASÍLIA/DF, 07 DE FEVEREIRO – 2020

FICHA CATALOGRÁFICA

SILVA, PATRICK PASCOAL DE BRITO

Estudo e caracterização de células solares de heterojunção livres de fulereno: PBTPD/N2200. [Distrito Federal] 2020.

xvii, 102p, 210 x 297 mm. ENE/FT/UnB, Doutor, Tese de Doutorado - Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Elétrica

1.Célula Solar Orgânica

2.Dispositivos Fotovoltaicos

3.Polímeros Condutores

4.Eletrônica Orgânica

I. ENE/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

SILVA, P. P. B. (2020). Estudo e caracterização de células solares de heterojunção livres de fulereno: PBTPD/N2200. Tese de Doutorado em Engenharia de Sistemas Eletrônicos e Automação, Publicação TSPGEA-162/20, Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 102p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Patrick Pascoal de Brito Silva.

TÍTULO: Estudo e caracterização de células solares de heterojunção livres de fulereno: PBTPD/N2200.

GRAU: Doutor

ANO: 2020

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

Patrick Pascoal de Brito Silva
Rua São Luiz, Nº 414 A, Bairro Santo Antônio.
39.402-261 Montes Claros – MG – Brasil

AGRADECIMENTOS

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

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

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

Ao meu grande amigo Hudson Moura pelo companheirismo durante os últimos anos do meu doutorado.

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

Aos meus colegas de laboratório, Vilany, Rafael, Afonso e Charles, pela amizade, conhecimentos trocados e pelas horas de descontração.

À professora Nizamara pelos inúmeros conhecimentos transmitidos durante toda minha jornada na UnB.

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

À CAPES ao apoio financeiro direto através do Código de Financiamento 001.

Ao CNPq e à FAP-DF pelo apoio financeiro durante o curso.

Obrigado!

Dedico este trabalho aos meus pais Gorett e Ernesto.

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

RESUMO

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE HETEROJUNÇÃO LIVRES DE FULERENO: PBTTPD/N2200

Autor: Patrick Pascoal de Brito Silva

Orientadora: Artemis Marti Ceschin

Programa de Pós-graduação em Engenharia de Sistemas Eletrônicos e Automação.

Brasília, Fevereiro de 2020.

Nos últimos tempos pesquisas sobre células solares orgânicas (OSCs) obtidas da heterojunção de volume (BHJ) em misturas entre polímeros doadores e materiais aceitadores derivados de fulereno têm sido intensificadas, pelo fato de apresentarem valores de eficiência de conversão de potência (PCE) satisfatórios. Entretanto, a saturação das pesquisas com esse tipo de material incentivou a busca por outras opções e muitos estudos testam alternativas ao fulereno, uma vez que os resultados de PCE em dispositivos feitos com a mistura de polímeros livres de fulereno são promissores. Neste trabalho foi feita a caracterização dos filmes das misturas dos polímeros PBTTPD e N2200 com o objetivo de observar o comportamento das propriedades ópticas e morfológicas diante da variação de temperatura e da concentração das soluções usadas na deposição dos filmes. Foram realizadas medidas de espectroscopia UV-Vis e fotoluminescência nos filmes, além da caracterização morfológica dos mesmos. Além disso, foi desenvolvida uma célula solar orgânica com a estrutura FTO/PEDOT:PSS/PBTTPD:N2200/ZnO-Al/Ag para observar o efeito fotovoltaico e investigar os impactos na eficiência do dispositivo diante das variações de parâmetros propostas. Uma das premissas foi utilizar uma camada ativa feita apenas com polímeros, sem a presença de compostos com fulerenos. Do mesmo modo, desenvolver todo o filme em atmosfera ambiente foi importante, já que viabilizar a produção de células solares orgânicas em ambientes sem controles rígidos de atmosfera é essencial para popularização das OSCs. Os resultados das análises ópticas mostraram um espectro de absorção que aproveita grande parte a radiação solar visível (entre 350 e 800 nm), e a supressão da fotoluminescência permitiu comprovar a afinidade dos dois materiais para uso como camada ativa de dispositivos fotovoltaicos. Foi observada uma ampla contribuição da absorção para a fotocorrente, que foi comprovada por medidas de eficiência quântica externa (EQE). A morfologia dos filmes apresentou um comportamento regular e com separação de fase não tão visível nas imagens obtidas através de microscopia de força atômica (AFM). A grande miscibilidade entre os dois materiais propostos se mostrou promissora, visto que foi conseguido um razoável efeito fotovoltaico mesmo com dispositivo desenvolvido em condições ambiente. Os resultados da caracterização elétrica do melhor dispositivo apresentaram valores máximos de PCE de 1,4%, com densidade de corrente de curto circuito de 5,10 mA/cm², tensão de circuito aberto de 0,85 V e fator de preenchimento de 31,1 %. A partir destes resultados é possível concluir que a mistura com polímeros livres de fulereno proposta neste trabalho é uma alternativa viável para a fabricação de OPVs, podendo ser feitos diversos estudos de otimização para melhoria da eficiência de células solares orgânicas com os polímeros PBTTPD e N2200.

ABSTRACT

STUDY AND CHARACTERIZATION OF BULK HETEROJUNCTION SOLAR CELLS FULLERENO FREE: PBTPPD/N2200

Author: Patrick Pascoal de Brito Silva

Supervisor: Artemis Marti Ceschin

**Programa de Pós-graduação em Engenharia de Sistemas Eletrônicos e automação.
Brasília, February of 2020.**

In recent times, research on organic solar cells (OSCs) obtained from bulk-heterojunction (BHJ) in mixtures between donor polymers and acceptor materials derived from fullerene has been intensified, since they present satisfactory power conversion efficiency (PCE) values. However, the saturation of research with this type of material has encouraged the search for other options and many studies test alternatives to fullerene, since the results of PCE in devices made with the mixture fullerene free are promising. In this work, the characterization of the films of the PBTPPD/N2200 mixtures was made in order to observe the behavior of the optical and morphological properties in relation to the temperature variation and the concentration of the solutions used in the deposition of the films. Measurements of UV-Vis spectroscopy and photoluminescence were performed on the films, in addition to their morphological characterization. In addition, an organic solar cell with the structure FTO/PEDOT:PSS/PBTPPD:N2200/ZnO-Al/Ag was developed to observe the photovoltaic effect and investigate the impacts on the efficiency of the device in the face of the proposed parameter variations. One of the presumptions was to use an active layer made only with polymers, without the presence of compounds with fullerenes. Likewise, developing the entire film in an ambient atmosphere was important, since enabling the production of organic solar cells in environments without strict atmosphere controls is essential for the popularization of OSCs. The results of the optical analyzes showed an absorption spectrum that utilizes the most of visible solar radiation (between 350 and 800 nm), and the suppression of photoluminescence allowed to prove the affinity of the two materials for use as an active layer of photovoltaic devices. A great contribution of absorption to the photocurrent was observed, which was confirmed by measures of external quantum efficiency (EQE). The morphology of the films was highly reproducible and with phase separation not so visible in the images obtained through atomic force microscopy (AFM). The great miscibility between the two proposed materials proved to be promising, since a reasonable photovoltaic effect was achieved even with a device developed in environment conditions. The results of the electrical characterization showed maximum PCE values of 1.4%, with a short circuit current density of 5.10 mA/cm², an open circuit voltage of 0.85 V and a fill factor of 31.1%. From these results is possible to conclude that the mixture with fullerene free polymers is a viable alternative for the manufacture of OPVs, and several optimization studies can be made to improve the efficiency of organic solar cells with the PBTPPD and N2200 polymers.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIACÕES	xv
1 – INTRODUÇÃO	2
1.1 – OBJETIVO PRINCIPAL.....	5
1.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
1.3 – ESTRUTURA DO TRABALHO	6
2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	8
2.1 – INTRODUÇÃO AOS SEMICONDUTORES ORGÂNICOS	8
2.2 – CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS UTILIZADOS	11
2.2.1 – Polímero aceitador de elétrons: P(NDI2OD-T2)	12
2.2.2 – Polímero doador de elétrons: PBTTPD.....	14
2.2.3 – Camadas transportadoras de elétrons e de buracos	14
2.3 – MECANISMO DE FUNCIONAMENTO: TRANSPORTE E COLETA DE CARGAS	16
2.4 – PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES.....	20
2.4.1 – Tensão de circuito aberto (V_{OC}) e corrente de curto circuito (I_{SC}).....	20
2.4.2 – Fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de potência (η)	21
2.4.3 – Curva característica $I \times V$	22
2.4.4 – Eficiência quântica externa (EQE).....	23
2.4.5 – Diagrama de circuito equivalente (DCE)	24
2.5 – CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS	25
2.5.1 – Estabilidade e degradação de células solares orgânicas.....	28
2.5.3 – Células fotovoltaicas livres de fulereno	30
3 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	33
3.1 – MATERIAIS	33
3.2 – EQUIPAMENTOS	33
3.3 – PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES	34
3.4 – DEPOSIÇÃO DOS FILMES COM <i>SPIN COATER</i>	35
3.5 – PREPARAÇÃO DOS DISPOSITIVOS	35
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	40

4.1 – MEDIDAS DE ESPESSURA.....	40
4.2 – MEDIDAS DE ABSORÇÃO	41
4.3 – MEDIDAS DE FOTOLUMINESCÊNCIA.....	44
4.4 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....	47
4.5 – CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	52
4.6 – EFICIÊNCIA QUÂNTICA EXTERNA (EQE)	57
5 – CONCLUSÕES.....	61
5.1 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
APÊNDICE A – ARTIGOS PRODUZIDOS DURANTE O DOUTORADO	72
APÊNDICE B – TRABALHOS DESENVOLVIDOS DURANTE O DOUTORADO	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Espectro de irradiação solar dos padrões AM0 e AM1.5 usados para caracterização de células solares [5].....	3
Figura 1.2 – Exemplo de aplicação de células fotovoltaicas orgânicas com aplicação para fornecimento de pequenas quantidade de energia e em fachadas de prédios [22].	5
Figura 2.1 – Alguns polímeros conjugados: (a) Poliacetileno, (b) Politiofeno e (c) Poli(p-fenileno vinileno). “S” simboliza átomos de enxofre [29].	10
Figura 2.2 – Diagrama de energia para a molécula de benzeno [29].	11
Figura 2.3 – Estrutura química do Poli{[N,N0-bis(2-octildodecilo)-naftaleno-1,4,5,8-bis(dicarboximida)-2,6-diil]-alt-5,50-(2,20- bitiofeno)} P (NDI2OD-T2) ou também chamado de (N2200).	13
Figura 2.4 – Estrutura química do Poli[[5-(2-etil-hexil)-5,6-di-hidro-4,6-dioxo-4H-tieno[3,4-c]pirrole-1,3-diil](4,4'-didodecil[2,2'-bitiofeno]-5,5'-diil)] (PBTTPD).	14
Figura 2.5 – Estrutura química do Poli (3,4-etileno dioxitiofeno) poli(4-estireno sulfonato (PEDOT:PSS)).	15
Figura 2.6 – Processo físico de geração de um par elétron-buraco através da absorção óptica [30].	17
Figura 2.7 – Representação esquemática da seção transversal de uma célula solar orgânica fabricada com a estrutura simples de apenas com uma camada de polímero entre dois eletrodos.	18
Figura 2.8 – a) Fenômenos físicos envolvidos na geração da fotocorrente em células solares orgânicas e b) diagrama de bandas dos materiais usados no trabalho (fora de escala).	19
Figura 2.9 – Esquema da interface doador/aceitador. (1) Absorção de luz com a formação de um éxciton; (2) difusão para a interface transferência de elétrons e buracos; (3) dissociação do par elétron-buraco e (4) transporte para os eletrodos [23], [29], [30].	19
Figura 2.10 – Diagrama esquemático de um dispositivo fotovoltaico Φ_1 /polímero/ Φ_2 no escuro mostrando o alinhamento dos níveis de Fermi (a) e sob iluminação (b) no qual a tensão de circuito aberto é aproximadamente o valor do potencial intrínseco em temperatura ambiente [29].	21
Figura 2.11 – Delimitação da área ativa em uma célula solar orgânica.	21
Figura 2.12 – Curvas características IxV para um dispositivo fotovoltaico ideal com e sem iluminação. Também estão indicados os pontos de tensão de circuito aberto (V_{oc}), corrente de curto circuito (I_{sc}) e fator de preenchimento (FF).	23
Figura 2.13 – Diagrama de circuito equivalente de uma célula solar sob iluminação, onde há uma fonte de corrente I_L gerada pela luz que incide sobre o dispositivo, um diodo	

responsável pela dependência não-linear com a tensão, um resistor em série R_S e um resistor em paralelo R_{Sh} . I e V representam a corrente que a queda de tensão em um resistor de carga [67].	24
Figura 2.14 – Dois exemplos das arquiteturas de células solares de bulk-heterojunção mais estudadas. (a) Dispositivo mais comum com a camada ETL entre a camada ativa e o ânodo e (b) dispositivo com fabricação invertida, com a camada HTL entre o ânodo e a camada ativa [68], [75].	26
Figura 2.15 – Seção transversal esquemática das morfologias das células solares BHJ. (a) Mistura fina do doador e aceitador. (b) Regime de bicamada. (c) Morfologia ideal de um célula solar. (d) Morfologia típica de um dispositivo em solução processada [15], [68].	28
Figura 3.1 – Amostra de filmes de (a) PBTTPD 5 mg/mL, (b) N2200 5 mg/mL e diferentes filmes PBTTPD/N2200 de (c) 9 mg/mL, (d) 11 mg/mL e 13 mg/mL; todos depositados por <i>spin coater</i> .	35
Figura 3.2– Substrato usado para fabricação dos dispositivos e esquema de delimitação da área do filme de PEDOT:PSS.	36
Figura 3.3 – Esquema de como delimitar a área do filme da camada ativa nos dispositivos.	36
Figura 3.4 – (a) Esquema de como cobrir o eletrodo de FTO e delimitar uma das arestas do dispositivo com a máscara de fita veda rosca. (b) Esquema de como delimitar a dimensão das outras arestas do dispositivo com a máscara específica. As chaves na figura indicam a delimitação das arestas de todo o dispositivo.	37
Figura 3.5 – (a) Perspectiva tridimensional do substrato contendo um dispositivo com as camadas de materiais, (b) localização da área ativa e amostras de dispositivos feitos com soluções de PBTTPD/N2200 de concentração de (c) 9 mg/mL, (d) 11 mg/mL e (e) 13 mg/mL.	38
Figura 4.1 – Espectro de absorção do filme de PBTTPD depositado a 1300 RPM durante 40 segundos com soluções de 5mg/mL.	42
Figura 4.2 – Espectro de absorção do filme de N2200 depositado a 1300 RPM durante 40 segundos com soluções de 5 mg/mL.	43
Figura 4.3 – Espectro de absorção do filme de PBTTPD/N2200 (3:1) depositado a 1300 RPM durante 40 segundos com a solução de 11 mg/mL.	44
Figura 4.4 – Espectro de absorção (linha azul com quadrados) e emissão (linha roxa com círculos) do filme de PBTTPD depositado a 1300 RPM durante 40 segundos com a solução	45
Figura 4.5 – Espectro de absorção (linha azul com quadrados) e emissão (linha roxa com círculos) do filme de N2200 depositado a 1300 RPM durante 40 segundos com a solução de 5 mg/mL. A excitação o filme foi em 700 nm.	46
Figura 4.6 – Espectros de emissão do filme de PBTTPD sozinho (linha roxa com quadrados), emissão do filme de PBTTPD/N2200 (3:1) sem tratamento térmico (linha	

verde com círculos) e emissão do filme de PBTPD/N2200 (3:1) com tratamento térmico a 100 °C (linha vermelha com círculos). Todos os filmes foram depositados a 1300 RPM durante 40 segundos e foram excitados em 570 nm..... 47

Figura 4.7 – Imagens 10µm x 10µm de microscopia de força atômica dos filmes de PBTPD/N2200 depositados com a solução de concentração 9 mg/mL. As imagens (a) e (b) exibem a morfologia dos filmes. As figuras (c) e (d) exibem a imagens de fase. Em (a) e (c) os filmes não receberam nenhum tipo de tratamento. Em (b) e (d) os filmes foram submetidos ao tratamento térmico a 100 °C. 49

Figura 4.8 – Imagens 10µm x 10µm de microscopia de força atômica dos filmes de PBTPD/N2200 depositados com a solução de concentração 11 mg/mL. As imagens (a) e (b) exibem a morfologia dos filmes. As figuras (c) e (d) exibem a imagens de fase. Em (a) e (c) os filmes não receberam nenhum tipo de tratamento. Em (b) e (d) os filmes foram submetidos ao tratamento térmico a 100 °C. 50

Figura 4.9 – Imagens 10µm x 10µm de microscopia de força atômica dos filmes de PBTPD/N2200 depositados com a solução de concentração 13 mg/mL. As imagens (a) e (b) exibem a morfologia dos filmes. As figuras (c) e (d) exibem a imagens de fase. Em (a) e (c) os filmes não receberam nenhum tipo de tratamento. Em (b) e (d) os filmes foram submetidos ao tratamento térmico a 100 °C. 51

Figura 4.10 – Curvas características JxV sob condições de iluminação AM 1.5 dos dispositivos feitos com a solução de 9 mg/mL. A linha azul com quadrados representa a resposta dos dispositivos que receberam tratamento térmico a 100 °C e a linha roxa com círculos os que não receberam nenhum tipo de tratamento. 53

Figura 4.11 – Curvas características JxV sob condições de iluminação AM 1.5 dos dispositivos feitos com a solução de 11 mg/mL. A linha azul com quadrados representa a resposta dos dispositivos que receberam tratamento térmico a 100 °C e a linha roxa com círculos os que não receberam nenhum tipo de tratamento. 54

Figura 4.12 – Curvas características JxV sob condições de iluminação AM 1.5 dos dispositivos feitos com a solução de 13 mg/mL. A linha azul com quadrados representa a resposta dos dispositivos que receberam tratamento térmico a 100 °C e a linha roxa com círculos os que não receberam nenhum tipo de tratamento. 55

Figura 4.13 – Eficiência quântica externa (EQE) dos dispositivos feitos com a solução de 9 mg/mL. A linha vermelha com quadrados representa a resposta dos dispositivos que receberam tratamento térmico a 100 °C e a linha azul com círculos os que não receberam nenhum tipo de tratamento. 57

Figura 4.14 – Eficiência quântica externa (EQE) dos dispositivos feitos com a solução de 11 mg/mL. A linha vermelha com quadrados representa a resposta dos dispositivos que receberam tratamento térmico a 100 °C e a linha azul com círculos os que não receberam nenhum tipo de tratamento. 58

Figura 4.15 – Eficiência quântica externa (EQE) dos dispositivos feitos com a solução de 13 mg/mL. A linha vermelha com quadrados representa a resposta dos dispositivos que receberam tratamento térmico a 100 °C e a linha azul com círculos os que não receberam nenhum tipo de tratamento. 58

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Características das soluções fabricadas.	34
Tabela 4.1 – Valores aproximados de espessura dos filmes depositados sobre o vidro.	41
Tabela 4.2 – Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos PBTPD/N2200 3:1 feitos com solução de 9 mg/mL testados sob condições de iluminação AM 1.5.	53
Tabela 4.3 – Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos PBTPD/N2200 3:1 feitos com solução de 11 mg/mL testados sob condições de iluminação AM 1.5.	55
Tabela 4.4 – Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos PBTPD/N2200 3:1 feitos com solução de 13 mg/mL testados sob condições de iluminação AM 1.5.	56
Tabela 4.5 – Comparação entre os parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos PBTPD/N2200 testados sob condições de iluminação AM 1.5.	56

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIACÕES

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

AM – Massa de ar (*Air Mass*)

BC – Banda de Condução

BHJ – Heterojunção de volume (*Bulk heterojunction*)

BV – Banda de Valência

c – Velocidade da luz

CHCl₃ – Clorofórmio

C₇H₈ – Tolueno

E_C – Energia da banda de condução

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

E_V – Energia da banda de valência

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

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

FF – Fator de Preenchimento (*Fill Factor*)

GO – Óxido de Grafeno

h – Constante de Planck

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

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

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

I₀ – Intensidade de luz incidente

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

I-V – Corrente versus tensão

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

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

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

OSC – Célula solar orgânica (*Organic solar cell*)

P – Potência

PBTPD – Poli [[5-(2-etil-hexil)-5,6-di-hidro-4,6- dioxo- 4H-tieno [3,4-c]pirrole-1,3-diil] (4,4'-didodecil [2,2'-bitiofeno]-5,5'-diil)]

PC61BM – [6,6]-fenil-C61-ácido butírico-metil éster
PC71BM – [6,6]-fenil-C71-ácido butírico-metil éster (PC71BM),
PET – Poli(Tereftalato de Etila)
PEDOT – Poli(3,4 etileno dioxitiofeno)
P(NDI2OD-T2) – Poli{[N,N0-bis(2-octildodecilo)-naftaleno-1,4,5,8-bis(dicarboximida)-
2,6-diil]-alt-5,50-(2,20- bitiofeno)}
PSC – Célula solar de polímeros (Polymer solar cell)
PSS – Poli(estireno sulfonato)
P3HT – Poli(3-hexiltiofeno)
 R_a – Rugosidade média
rGO – Óxido de Grafeno Reduzido
 R_{ms} – Desvio da rugosidade média
RPM – Rotação por minuto
 R_s – resistência em série
 R_{SH} – Resistência de *Shunt*
UV – Ultravioleta
Vis – Visível
 V_{OC} – Tensão de circuito aberto (*Open Circuit Voltage*)
 V_{bi} – Potencial de *built in*
 η – Eficiência de conversão de potência
 λ – Comprimento de onda
 π – Orbital ligante
 π^* – Orbital antiligante
 Φ – Função trabalho do material

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1 – INTRODUÇÃO

O controle da emissão de gases que provocam o efeito estufa é um dos grandes desafios que a comunidade mundial precisa superar. Realizadas periodicamente, as conferências do clima são fundamentais para debater o problema, estabelecer limites de emissão de gases nocivos à camada de ozônio e encontrar alternativas sustentáveis que possam reduzir os efeitos do aquecimento global. Os combustíveis fósseis são os protagonistas nesse cenário atual e por este motivo os estudos de novas tecnologias advindas de fontes de energia limpas têm crescido nos últimos anos [1].

A conectividade, a era da informação e o mundo em tempo real têm contribuído para que o consumo de energia elétrica aumentasse significativamente para atender a necessidade de toda a população. Atualmente, é inimaginável viver sem energia elétrica, já que ela é sinônimo de conforto, higiene, saúde dentre muitos outros benefícios. No Brasil, a maior parte da energia primária é oriunda de fonte renováveis (cerca de 50%) e a maior parte da produção de energia elétrica vêm da produção em usinas hidrelétricas (em torno de 85%) [2]. Embora esteja entre os países com maior matriz energética renovável, o Brasil ainda não utiliza todo o potencial de outras fontes como a energia solar ou eólica, ficando abaixo de 1% do total [2], [3]. Mesmo sendo uma fonte de energia limpa, os impactos gerados com a instalação de uma hidrelétrica acarretam um dano ambiental com graves mudanças no ecossistema onde ela é instalada, refletindo também em outros locais. Para incentivar a geração de energia elétrica a partir da luz solar, o governo brasileiro regulamentou a micro geração residencial, que permite que qualquer residência possua painéis solares fotovoltaicos [2]. Estes painéis geram energia de forma paralela à distribuidora de energia elétrica local e ainda pode devolver energia excedente para o sistema de distribuição em horários de demanda e consumo maior [2], [3]. Estimativas apontam que atualmente o número de residências que possuem sistemas fotovoltaicos gira em torno de 100 mil, podendo alcançar a marca de 800 mil em 2025 [3].

A pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias para energias renováveis têm crescido substancialmente e entre as principais fontes desse tipo de energia destaca-se a energia obtida a partir da luz solar [1]. A densidade de potência liberada pelo Sol que chega a Terra é de $1.353\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ (este valor é chamado de Constante Solar ou AM0) [4]. Na sua trajetória até a superfície terrestre, essa densidade diminui devido a vários fatores. A atmosfera é composta por diversos gases e contém partículas sólidas e líquidas que ficam

suspensas no ar. Embora parte destes elementos que compõem a atmosfera tenha baixa fração de massa ou volume, eles influenciam consideravelmente o espectro da radiação solar que chega à superfície terrestre. Ainda assim, a densidade de potência chega a valores de 1000 W.m^{-2} (padrão AM1.5) [4]. A Figura 1.1 exibe os espectros de irradiação AM1.5 e AM1.0 e mostra que há uma grande intensidade na região de luz visível, com pico máximo em torno de 500 nm. Essa característica motiva a utilização de materiais que absorvem nessa região de irradiação mais intensa e abundante para a produção de eletricidade.

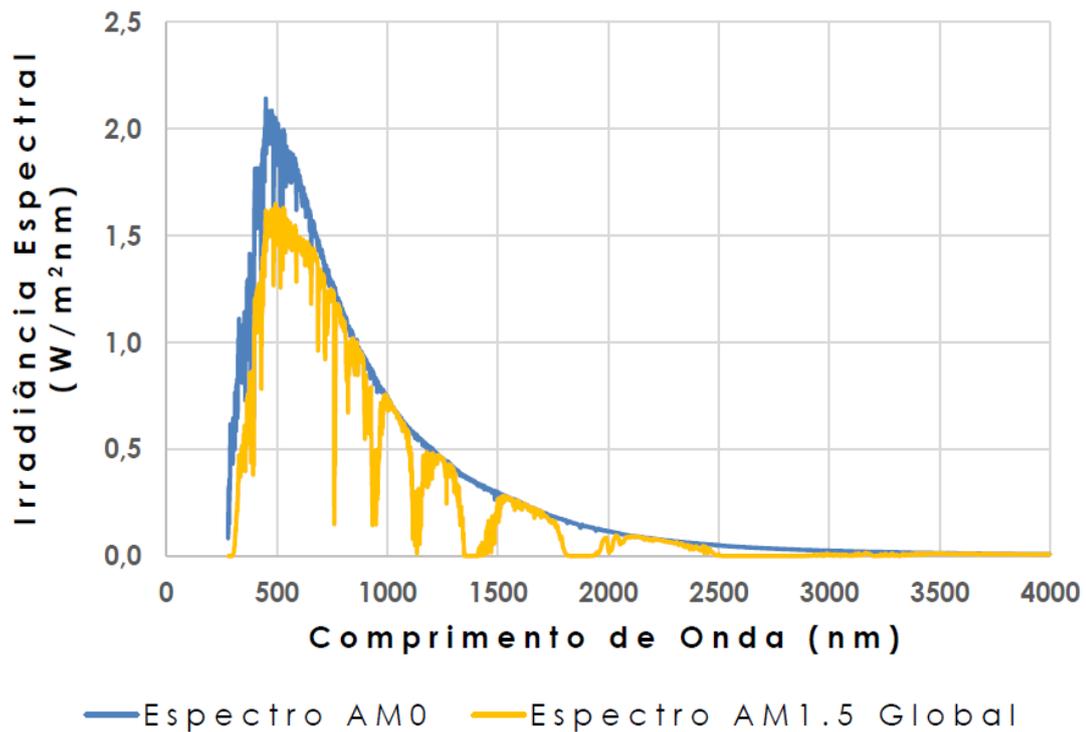


Figura 1.1 – Espectro de irradiação solar dos padrões AM0 e AM1.5 usados para caracterização de células solares [5].

Devido à grande disponibilidade e possibilidade de aproveitamento da energia luminosa fornecida pelo Sol, surgiram as células fotovoltaicas (ou simplesmente células solares) que convertem energia luminosa em energia elétrica [4]. Embora aparenta ser a solução ideal para implantação e diminuição do impacto ambiental gerado pelas outras fontes de energia elétrica, a implantação de painéis com células solares de silício ainda não foi amplamente difundida em larga escala. Dentre algumas das desvantagens, observa-se o custo dos painéis – que dificulta a aquisição para micro geração residencial – e problemas de estrutura física que podem dificultar a instalação em construções não projetadas para receber os painéis [6].

As células solares funcionam fundamentalmente devido ao efeito fotovoltaico, no qual surge uma diferença de potencial e uma corrente elétrica devido à absorção da luz em um material semicondutor [4]. Tradicionalmente, a maior parte das células solares comerciais é fabricada com silício semicondutor. Contudo, o processo de fabricação de dispositivos com esse material exige condições ambientes altamente controladas, que resulta em um custo de produção elevado.

As pesquisas com células solares orgânicas (OSCs), que basicamente substituem o silício por um material semicondutor orgânico, cresceu substancialmente desde que o primeiro estudo foi publicado relatando a conversão de energia luminosa em energia elétrica usando materiais alternativos [7]. Atualmente, já foram reportados dispositivos com valores de eficiência de conversão potência (η ou PCE) que ultrapassam os 10% - desenvolvidos com materiais baseados em fulereno [8]–[16]. Essa parte da pesquisa em dispositivos fotovoltaicos surgiu com o grande aumento da comercialização de polímeros semicondutores. O processo de fabricação desse tipo de célula é mais simples e não exige ambiente com condições rigorosamente controladas como acontece com os dispositivos fabricados com silício. Além disso, surgiram também as células solares de polímero (PSCs) – em que o material aceitador não contém a molécula de fulereno. Estes tipos de dispositivo ganharam bastante destaque entre os pesquisadores devido ao grande aproveitamento de energia luminosa e ao grande potencial para fabricação de dispositivos flexíveis e portáteis [9], [11], [17]. Tais características possibilitam a redução de custos e principalmente um controle mais simplificado das condições de fabricação, que podem acarretar em uma comercialização em larga escala [17]–[19].

Preferencialmente, a fabricação industrial de células solares orgânicas deve ser feita através de técnicas de deposição em grandes áreas e em condições ambientais, o que exige alta processabilidade e estabilidade dos materiais em contato com ar por grandes períodos de tempo [19]–[21]. Isso possibilita uma redução na quantidade de energia usada para desenvolver as células, bem como a diminuição do custo do produto final. As aplicações desses tipos de células são diversificadas – vide Figura 1.2, podendo ser utilizadas para fornecer pequenas quantidades de energia (pequenos dispositivos) ou até fornecer energia suficiente para manter equipamentos em um prédio.

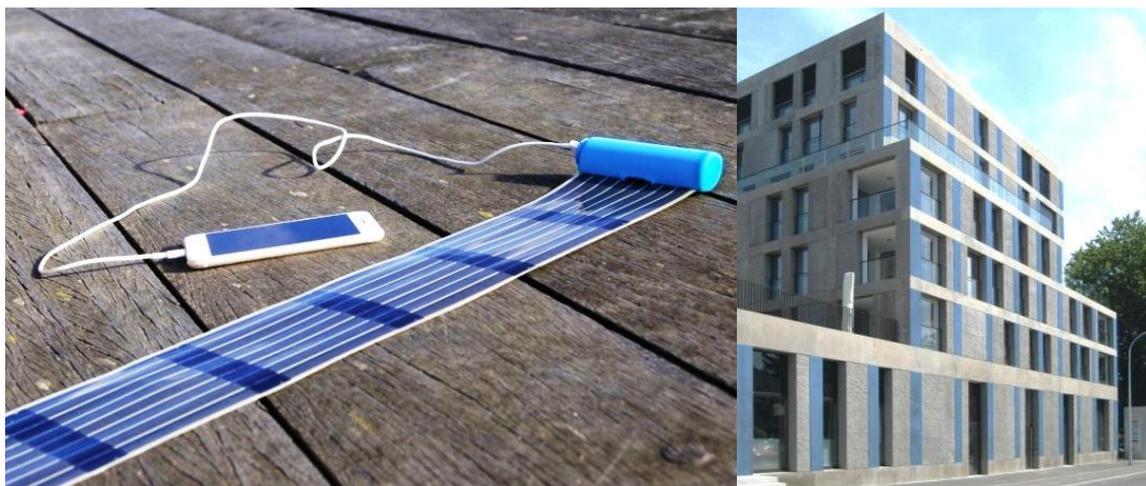


Figura 1.2 – Exemplo de aplicação de células fotovoltaicas orgânicas com aplicação para fornecimento de pequenas quantidades de energia e em fachadas de prédios [22].

Neste trabalho, foram desenvolvidas e caracterizadas células solares orgânicas feitas com materiais condutores e semicondutores comerciais. Também foram realizadas caracterizações dos filmes de polímeros semicondutores a fim de justificar o uso dos mesmos em camadas fotossensíveis de células solares orgânicas. Embora nos últimos anos a pesquisa de células solares orgânicas tenha se baseado nos materiais derivados de fulereno como aceitadores, o foco deste trabalho é a utilização de aceitadores livres de tal molécula. Estudos recentes revelam que existe a possibilidade de maior aproveitamento do espectro de irradiação solar (devido à ampla faixa de absorção), uma maior processabilidade e solubilidade desses materiais em solventes orgânicos [23]. Esses são alguns dos fatores que justificam a substituição do fulereno.

1.1 – OBJETIVO PRINCIPAL

Desenvolver células fotovoltaicas orgânicas com camada ativa de heterojunção de volume livre de fulerenos em atmosfera ambiente.

1.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Preparar soluções com diferentes concentrações da mistura dos polímeros doador e aceitador propostos;
- b) desenvolver e caracterizar os filmes dos polímeros semicondutores livres de moléculas fulereno utilizados neste trabalho;
- c) verificar o efeito do tratamento térmico nas propriedades dos filmes;

- d) produzir células solares orgânicas em atmosfera ambiente e com a estrutura FTO/PEDOT:PSS/PBTTPD:N2200/ZnO-Al/Ag;
- e) realizar a caracterização elétrica das células solares desenvolvidas.

1.3 – ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está dividido em cinco capítulos. O primeiro capítulo trata do problema que motivou este estudo e também os objetivos do trabalho. No capítulo 2 são abordados os fundamentos teóricos relacionados às células solares orgânicas, como funcionamento, o status da pesquisa atualmente e introduz os materiais utilizados para o desenvolvimento dos dispositivos propostos neste trabalho. Já o capítulo 3 descreve o procedimento para fabricação das amostras de filmes e dispositivos que foram caracterizados. O capítulo 4 apresenta os resultados da caracterização óptica, morfológica e elétrica das amostras produzidas que são discutidos e embasados em conformidade com a literatura. Por fim, no capítulo 5, são abordadas as principais conclusões do trabalho e as sugestões de trabalhos futuros.

Capítulo 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 – INTRODUÇÃO AOS SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

Os materiais poliméricos despertam a atenção de pesquisadores por serem alternativas viáveis a outros materiais em diversas aplicações desde os primeiros estudos e descobertas. A crescente e frequente utilização em diferentes ramos da indústria química fez com que esses materiais fossem reconhecidos não só pela capacidade de substituir muito bem os materiais de uso habitual como metais, vidro e madeira, mas também pelas suas propriedades diferenciadas muito apreciadas em diversos setores.

A palavra polímero é utilizada para nomear grandes moléculas que têm unidades repetidas, chamadas monômeros, unidas por ligações covalentes por toda cadeia principal. Afirma-se que qualquer polímero é uma macromolécula, entretanto não se pode dizer que toda macromolécula é um polímero [24], [25]. Há diversos tipos de polímeros orgânicos sintéticos com diferentes estruturas e de múltiplas propriedades que direcionam a melhor aplicação de cada um deles. As propriedades elétricas são importantes, por exemplo, para o uso como isolantes elétricos, capacitores dielétricos e na produção de polímeros condutores.

Em termos morfológicos, a estrutura das macromoléculas é uma das principais características que influencia nas propriedades dos materiais poliméricos, já que estes podem ser definidos como materiais amorfos, em que o arranjo desordenado das moléculas é observado, ou ser considerado um material com grau de cristalinidade, no qual pode-se visualizar uma ordenação tridimensional das moléculas. Raramente os polímeros podem ser considerados completamente cristalinos, todavia, alguns deles podem apresentar um alto grau de cristalinidade, que é conceituado como um arranjo ordenado e uma repetição regular (regioregularidade) de estruturas atômicas ou moleculares no espaço [24].

Por meio da síntese de novos polímeros desenvolvidos com estrutura química diferente e também pela transformação de polímeros que já existem, é possível notar o grande aumento nas aplicações dos materiais e produtos [24]. As modificações ocorrem através da inserção de aditivos ou pela produção de misturas poliméricas ou blendas. Algumas misturas possuem miscibilidade parcial, ou seja, são miscíveis em determinadas concentrações e temperaturas. Nas blendas miscíveis, os polímeros constituem de apenas uma fase na qual eles estão misturados em nível molecular, sendo menos nítida a

observação do domínio de cada um na mistura. Os materiais das blendas imiscíveis são necessariamente independentes. Para tanto, na mistura feita com dois polímeros amorfos existe a possibilidade de se produzir uma blenda homogênea a nível molecular, ou uma blenda com separação de fase, ou seja, heterogênea [24], [25].

Os motivos pelos quais são adicionados componentes ou fases a polímeros com apenas um tipo de monômero estão diretamente relacionados com o objetivo de modificar as propriedades, como por exemplo, a coloração do produto final, a estabilidade térmica do material, o espectro de absorção de radiações, as mudanças das propriedades elétricas, o controle da viscosidade, a resistência a solventes, a alteração processabilidade e criação de alternativas para facilitar a reciclagem e reduzir o custo final do material polimérico [24], [25]. Os materiais poliméricos juntos tornam-se multicomponentes ou multifásicos e assim passam a apresentar propriedades suplementares, trazendo como consequência comportamentos esperados que antes não poderiam ser observados em apenas uma substância [24], [25].

Nos anos de 1970, um grupo de pesquisadores do Instituto de Tecnologia de Tóquio liderado por Hideki Shirakawa produziram uma amostra de filme do polímero poliacetileno ($[CH]_n$) que exibiu coloração metalizada e que apresentava alta condução elétrica [26], [27]. Após a dopagem do poliacetileno com iodo, foi produzido um filme de coloração dourada com maior condutividade elétrica e em seguida, no ano 2000, os pesquisadores conquistaram o reconhecimento da descoberta recebendo o prêmio Nobel de Química. Logo após a publicação do estudo, as pesquisas com polímeros condutores aumentaram e até o momento cresce substancialmente, tendendo principalmente à aplicação em dispositivos eletrônicos. As aplicações desses novos materiais são diversificadas, nas quais algumas delas é o desenvolvimento de componentes eletrônicos básicos como resistores, transistores, capacitores, visando à montagem de circuitos integrados orgânicos e também na conversão de energia solar com células fotovoltaicas orgânicas [13], [28].

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

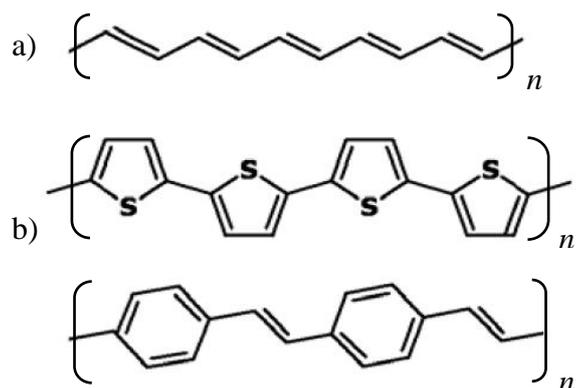


Figura 2.1 – Alguns polímeros conjugados: (a) Poliacetileno, (b) Politiofeno e (c) Poli(p-fenileno vinileno). “S” simboliza átomos de enxofre [29].

O estado fundamental eletrônico do carbono é $1s^2 2s^2 2p^2$. Como consequência da excitação eletrônica de um ou mais elétrons $2s$, os elétrons de valência hibridizam com o orbital $2p$ levando a três estados distintos de hibridização: sp^3 , sp^2 ou sp . O estado mais comum é o sp^3 no qual os elétrons de valência fazem parte de ligações covalentes simples. Nesta configuração o átomo de carbono tem quatro átomos vizinhos e as ligações são nomeadas de ligações “ σ ” [29].

Nos polímeros conjugados, a configuração com menor energia apresenta os átomos de carbono tendo três orbitais híbridos sp^2 (três elétrons em ligações σ) e um orbital restante p_z perpendicular ao plano que tem os três orbitais sp^2 . A sobreposição entre dois orbitais p_z adjacentes acarreta numa “ligação π ” mais fraca que a ligação σ [29]. Por meio da sobreposição construtiva das funções de onda dos orbitais participantes das ligações químicas cria-se um orbital “ligante” e a sobreposição destrutiva cria outro orbital “antiligante” (as ligações antiligantes são denotadas com o sinal “*”). Os orbitais π e π^* possuem diferença de energia menor a dos orbitais σ e σ^* , mostrando que as ligações π são mais fracas que ligações σ [29]. Com a interação entre os orbitais π tem-se a distribuição de estados eletrônicos (exemplificado na Figura 2.2, que exibe o diagrama de bandas de energia da molécula de benzeno), similares a uma estrutura de banda como acontece em materiais sólidos inorgânicos. O orbital molecular mais alto ocupado (HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*) está relacionado ao estado π ligante e o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) está relacionado ao estado antiligante π^* [29].

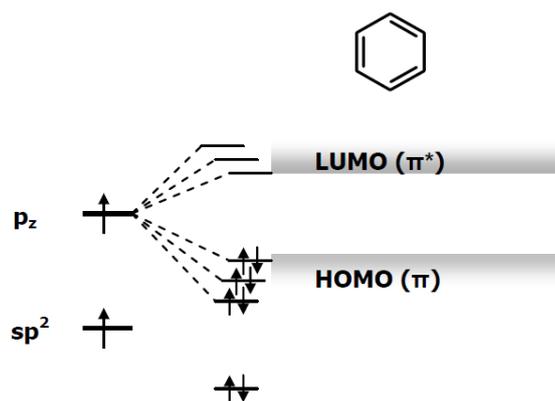


Figura 2.2 – Diagrama de energia para a molécula de benzeno [29].

Quando se trata dos sólidos convencionais, é possível fazer uso de dois termos importantes: bandas de valência (BV) e de condução (BC). A banda de valência é a de menor energia e completamente cheia de elétrons. A banda de condução é a que contém a maior energia e não tem nenhum elétron. A diferença de energia entre essas duas bandas é chamada de energia de banda proibida ou energia de gap (*bandgap* – E_G) [29]. Na teoria de orbitais moleculares dos polímeros condutores, os orbitais ocupados e com menor energia (HOMO) são análogos à BV e os orbitais desocupados de maior energia (LUMO) são análogos à BC. A propriedade elétrica que determina se um determinado material é condutor, isolante ou semiconductor é o valor de E_G . Na maioria dos polímeros conjugados o valor da E_G está entre 1,5 e 3,5 eV sendo estes polímeros comumente chamados de semicondutores orgânicos [29], [30]. Estes polímeros semicondutores podem ser aplicados em diversos dispositivos como transistores, LEDs, células solares, sensores, entre outros. Para cada uma das aplicações deve-se observar principalmente o respectivo valor de *bandgap* do material para se conseguir o melhor desempenho. Em células solares de heterojunção de volume, por exemplo, é importante que haja compatibilidade entre o *bandgap* para que o transporte de carga entre os dois materiais seja eficiente [30].

2.2 – CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS UTILIZADOS

Propriedades como a estrutura eletrônica, solubilidade, cristalinidade e miscibilidade com outros materiais são características dos materiais poliméricos que podem ser controladas durante o desenvolvimento de um dispositivo. A combinação de materiais gera diferentes propriedades ópticas, morfológicas e elétricas. Neste estudo, os materiais são utilizados com o objetivo de extrair energia elétrica, logo, tais propriedades impactam diretamente na eficiência do dispositivo fotovoltaico em uma célula BHJ. Para

obter tal efeito, são necessários ao menos dois polímeros semicondutores misturados para formar o filme da camada ativa, que é responsável por absorver luz. Nos próximos tópicos serão apresentados os polímeros que foram utilizados na camada ativa dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos produzidos neste trabalho. Os materiais comumente utilizados como doadores de elétrons na camada ativa de células solares orgânicas podem ser classificados como polímeros conjugados ou pequenas moléculas. Já os materiais aceitadores são divididos em derivados de fulereno e materiais não fulereno.

Os aceitadores mais comumente usados em outros estudos são o [6,6]-fenil-C61-ácido butírico-metil éster (PC61BM) e [6,6]-fenil-C71-ácido butírico-metil éster (PC71BM), que são as moléculas de fulereno C60 e C70 funcionalizadas para aumentar a processabilidade e possibilitar a deposição de heterojunções de volume (BHJ). Contudo, eles apresentam algumas limitações, como a capacidade de absorção reduzida na região do espectro de radiação visível, instabilidade morfológica da mistura polímero/fulereno em função do tempo e da temperatura, além da baixa estabilidade de síntese em condições ambientais [8], [9], [11], [17]. Outro agravante é o alto custo atrelado ao grau de pureza exigido pelo material, o que dificulta a adequação às condições necessárias para produção em larga escala e comercialização de células fotovoltaicas.

Alguns estudos sobre fotoestabilidade destes dois materiais puros demonstraram que na presença de oxigênio eles sofrem reação de foto-oxidação para produzir epóxido e carbonil na cadeia do fulereno [17], [18]. Entretanto, há poucos trabalhos que se dedicam a descobrir os efeitos da exposição no ar e impactos da umidade na degradação do material [9]. Tais deficiências são responsáveis por limitar o desempenho fotovoltaico dos dispositivos e criam novos desafios a serem enfrentados pelos pesquisadores da área. Em contrapartida, materiais aceitadores poliméricos têm apresentado características promissoras, dentre elas a alta absorção no espectro de radiação visível até o infravermelho próximo e custo de produção relativamente menor devido à maior processabilidade em ambiente sem atmosfera inerte. Além disso, possuem uma boa estabilidade térmica e fotoquímica, aliada à flexibilidade mecânica e adaptação sintética que resultam em uma separação de fase controlada quando estão misturados a outro material polimérico.

2.2.1 – Polímero aceitador de elétrons: P(NDI2OD-T2)

O grupo de materiais aceitadores de elétrons é bastante diverso e engloba os semicondutores derivados de fulerenos, polímeros conjugados, pequenas moléculas e

outros materiais baseados em carbono [11]. Embora haja uma grande diversidade, as últimas pesquisas se voltam para estudos com células solares sem o uso de materiais que contenham o fulereno na composição. Devido à melhor adaptabilidade para as condições necessárias para produção em grandes quantidades, os materiais mais utilizados são os polímeros conjugados. A Figura 2.3 mostra a estrutura química do Poli{ [N,N0-bis(2-octildodecilo) -naftaleno- 1,4,5,8-bis (dicarboximida) -2,6-diil]-alt-5,50 -(2,20-bitiofeno)} P(NDI2OD-T2) (N2200) sintetizado e comercializado pela Polyera™. Trata-se de um polímero conjugado semiconductor que pode ser uma alternativa de aceitador devido à sua elevada mobilidade eletrônica, grande afinidade de elétrons e capacidade de absorção de luz em comprimentos de onda na faixa do infravermelho próximo [9], [33], [34], [15]. A energia de banda proibida do N2200 é de 1,4 eV e ele é solúvel em solventes orgânicos comuns, como clorofórmio e clorobenzeno. Este polímero possui uma estrutura planar e denso empacotamento e em transistores de efeito de campo apresenta mobilidade de elétrons de $0,85 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [35]. Embora, apresente uma variação de eficiência de conversão de potência entre 0,21 e 9,6%, este polímero tem sido utilizado em misturas com diferentes doadores e na maioria dos estudos é possível concluir que a morfologia é um fator preponderante para o melhor PCE [10], [11], [36]–[40]. Para uma PCE de 9,16%, a justificava foi a uma morfologia mais homogênea entre os dois materiais, entretanto há relatos em que os bons resultados estão associados à supressão da fotoluminescência nas misturas e também com a separação de fases entre os materiais [8], [9], [11].

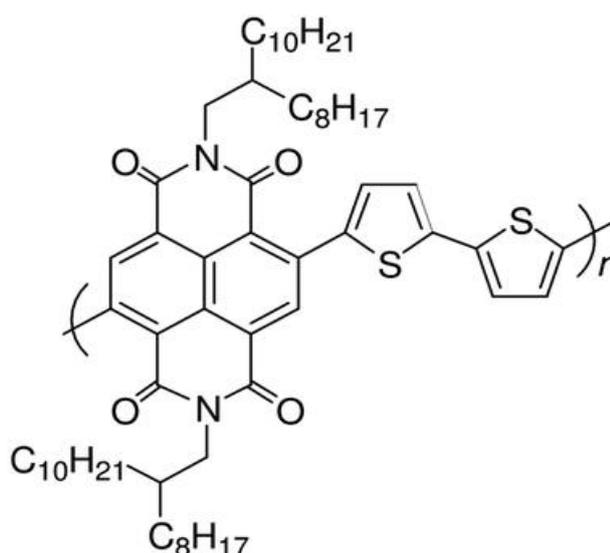


Figura 2.3 – Estrutura química do Poli{[N,N0-bis(2-octildodecilo)-naftaleno-1,4,5,8-bis(dicarboximida)-2,6-diil]-alt-5,50-(2,20-bitiofeno)} P (NDI2OD-T2) ou também chamado de (N2200).

2.2.2 – Polímero doador de elétrons: PBTPD

Para serem utilizados em uma célula solar orgânica, os polímeros doadores de elétrons devem apresentar uma ampla faixa de absorção para que seja aproveitada o máximo de energia luminosa proveniente do Sol. Além disso, os níveis de energia devem obrigatoriamente se adequar aos do material aceitador de elétrons para que a perda de energia seja reduzida ao máximo. Do mesmo modo, eles devem apresentar solubilidade e miscibilidade com outros materiais [15]. A Figura 2.4 mostra a estrutura química do polímero doador de elétrons utilizado neste estudo. Trata-se do Poli[[5-(2-etil-hexil)-5,6-di-hidro-4,6-dioxo-4H-tieno[3,4-c]pirrole-1,3-diil](4,4'-didodecil[2,2'-bitiofeno]-5,5'-diil)] (PBTPD), um material sintético comercializado pela fabricante Sigma Aldrich [41]. Esse material possui banda de absorção entre 400 e 700 nm, aproveitando grande parte do espectro de irradiação da luz solar. O pico máximo de absorção é em aproximadamente 572 nm, com energia de banda proibida de 1,82 eV. Há estudos relatando células solares orgânicas usando esse polímero doador em heterojunções de volume com derivados de fulereno com eficiências de até 7% [42]–[44]. Além disso, este polímero possui boa reposta quando exposto a atmosfera ambiente, sendo propício para técnicas de deposição que usam ambientes menos controlados [43], [45], [46].

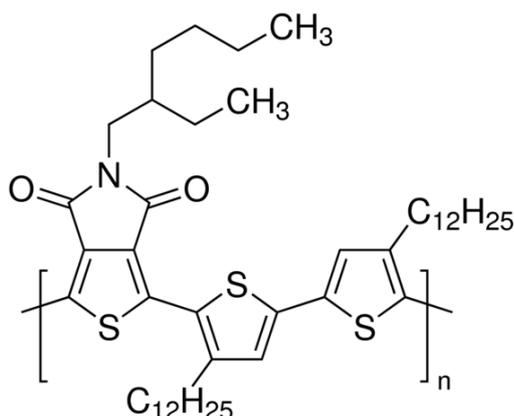


Figura 2.4 – Estrutura química do Poli[[5-(2-etil-hexil)-5,6-di-hidro-4,6-dioxo-4H-tieno[3,4-c]pirrole-1,3-diil](4,4'-didodecil[2,2'-bitiofeno]-5,5'-diil)] (PBTPD).

2.2.3 – Camadas transportadoras de elétrons e de buracos

A estrutura mais comum de uma célula solar orgânica consiste em uma camada fotoativa ensanduichada entre dois eletrodos. Em células solares de heterojunção de volume é comum inserir camadas extras entre os eletrodos e a camada ativa. Esses filmes

são as camadas transportadoras de elétrons e de buracos (ETL e HTL – *Electron/Hole Transport Layer* – respectivamente) [15], [47]. O principal objetivo destas camadas é favorecer o transporte dos portadores de carga para os eletrodos. Todavia, os materiais utilizados são muito propensos à degradação, o que pode influenciar negativamente na eficiência do dispositivo. Diante disso, muitas alternativas são estudadas com o objetivo de reduzir os impactos da degradação das camadas no desempenho da célula solar e aumentar a estabilidade do dispositivo [15], [47], [48].

Derivado do Polítiofeno e amplamente utilizado para desenvolvimento de dispositivos orgânicos, o polímero Poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT) é um bom condutor e apresenta valores de condutividade em torno de 300 S.cm^{-1} . Do mesmo modo que o Polítiofeno, o PEDOT é insolúvel. Este problema é resolvido com a adição do Poli(ácido estireno sulfônico) (PSS), que é solúvel em água. O PSS funciona também como dopante no processo de polimerização, resultando no sistema PEDOT:PSS com estrutura química mostrada na Figura 2.5. O PEDOT:PSS é um material condutor transparente com alta condutividade (10 S.cm^{-1}), com função trabalho em torno de 5,2 eV (que pode variar com a espessura do filme), estável e que transmite a luz visível. Embora favoreça a degradação do dispositivo fotovoltaico devido à sua natureza ácida e higroscópica, ele é o material mais utilizado para aplicações como HTL [15]. Como alternativa ao PEDOT:PSS estão os óxidos metálicos como o NiO [49], WO_3 [50], [51] e MoO_3 [47], [52]. Outra alternativa estudada é o óxido de grafeno (GO), que foi empregado como um material HTL promissor em dispositivos BHJ [53], [54]. Além disso, já foram estudadas combinações de óxido de metal/GO juntamente com o PEDOT:PSS com o objetivo de suprimir as desvantagens de cada um dos materiais individuais [55], [56].

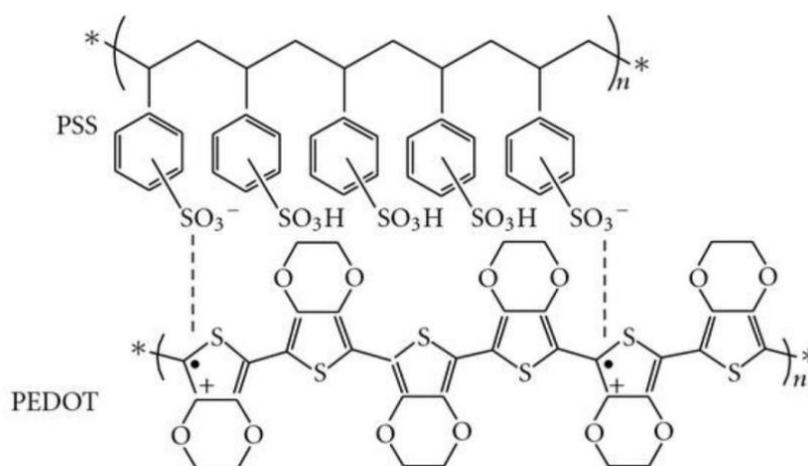


Figura 2.5 – Estrutura química do Poli (3,4-etileno dioxítiofeno) poli(4-estireno sulfonato (PEDOT:PSS)).

A ETL em células solares orgânicas é usada como uma camada auxiliar do ânodo que tem como objetivo ajudar no transporte de elétrons [57]–[59]. O Cálcio (Ca) é um dos materiais mais usados em células solares BHJ como camada ETL. Entretanto, ele é altamente reativo em atmosfera ambiente e reage com o oxigênio e a água presente no ar, motivando a busca de outros materiais para tal função [60]. Normalmente empregado como substituto do cálcio, o óxido de Zinco (ZnO) pode ser utilizado em células solares com estrutura convencional ou invertida, mostrando resultados satisfatórios de eficiência de conversão de potência [61], [62]. Devido às suas propriedades ajustáveis, o óxido de grafeno também pode ser empregado como um material ETL, assim como HTL. O uso do GO como um filme ETL em células solares já foi relatado em alguns trabalhos [47], [63].

O óxido de zinco pode ser alterado para solucionar os problemas de estabilidade que podem surgir associados ao filme e que impactam na eficiência do dispositivo. Uma técnica utilizada é a dopagem do ZnO com um metal, o que contribui também para as características de transporte de elétrons [47], [64]. A função trabalho do óxido de zinco dopado com alumínio (ZnO-Al) é de -4,3 eV [57]. Dependendo da aplicação e da morfologia do filme que se deseja obter, o método de deposição utilizado para fazer os filmes de ZnO pode variar bastante [58]. Muitas estruturas de ZnO, como nanofios, *nanorods*, *nanoflakes* e *nanowalls*, também são relatadas na literatura como ETLs [65]. No presente trabalho foi usado o método de *spin-coating* seguindo procedimentos encontrados em estudos realizados anteriormente, o resultado gera filmes de aproximadamente 30 nm que logo em seguida são recobertos por alumínio evaporado [47].

2.3 – MECANISMO DE FUNCIONAMENTO: TRANSPORTE E COLETA DE CARGAS

Os dispositivos fotovoltaicos produzem corrente elétrica quando expostos à iluminação e podem ser classificados conforme a aplicação tecnológica de cada um deles. Na detecção de luz, existem os fotodetectores ou fotocondutores. Já para conversão de potência elétrica existem as células fotovoltaicas.

Em uma junção de um material dopado com portadores tipo P e outro N (junção PN), como em células solares, para que o processo de conversão de energia luminosa em energia elétrica ocorra, é necessário que haja a criação adicional de cargas positivas e negativas através da absorção da luz. Tais cargas, que podem se mover entre as extremidades da junção, promovem o aparecimento de uma diferença de potencial que

pode ser transmitida para um circuito externo[4]. A Figura 2.6 ilustra o processo de absorção de um fóton com valor de energia maior que a energia de banda proibida do material usado na junção, que promove os elétrons da banda de valência para a banda de condução, originando pares elétron-buraco, que também são chamados de éxcitons. Além do surgimento do potencial elétrico, surge uma corrente elétrica fotovoltaica (fotocorrente) que está relacionada ao transporte do excesso cargas livres até os eletrodos da célula solar. O éxciton, quando criado, também pode se difundir ao longo do semicondutor, separar-se em cargas livres ou se recombinar emitindo um fóton com menor energia, resultando na fotoluminescência [4]. Em uma célula solar, o processo de fotoluminescência é um problema, já que os portadores de carga criados estão sendo liberados em forma de energia luminosa, e não em energia elétrica [30]. Uma das maneiras de mitigar este efeito indesejado neste tipo de dispositivo é selecionar materiais adequados e fabricar a junção bem próxima da área superficial na qual ocorrerá a incidência da luz.

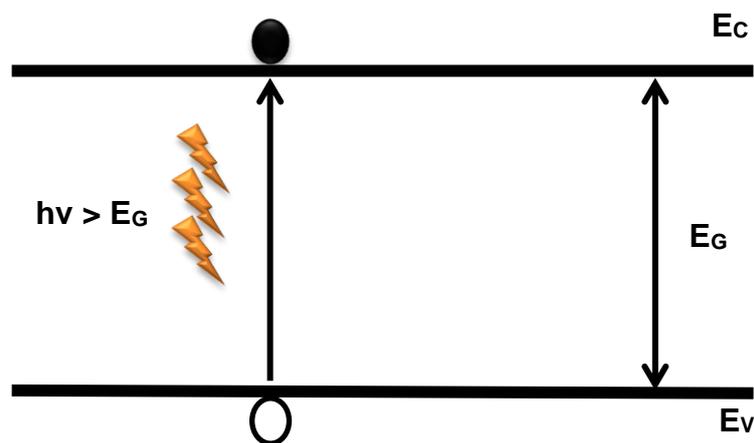


Figura 2.6 – Processo físico de geração de um par elétron-buraco através da absorção óptica [30].

Todavia, em materiais orgânicos o processo de geração de cargas é mais complicado. Quando um fóton é absorvido pelo material, cria-se um estado excitado e cargas não livres. Para gerar uma boa fotocorrente, os éxcitons necessitam ser dissociados rapidamente para evitar o processo de recombinação de cargas [29], [30], [29]. Estas recombinações geram perdas na corrente elétrica e estão relacionadas a defeitos ou outros fenômenos que ocorrem na estrutura do semicondutor e que dão origem ao aparecimento de estados de energia intermediários de menor energia dentro da banda proibida [29], [30].

Na Figura 2.7 é possível notar de forma esquematizada a seção transversal de uma célula solar orgânica fabricada com estrutura simples, na qual apenas um filme do polímero semicondutor encontra-se entre dois eletrodos.

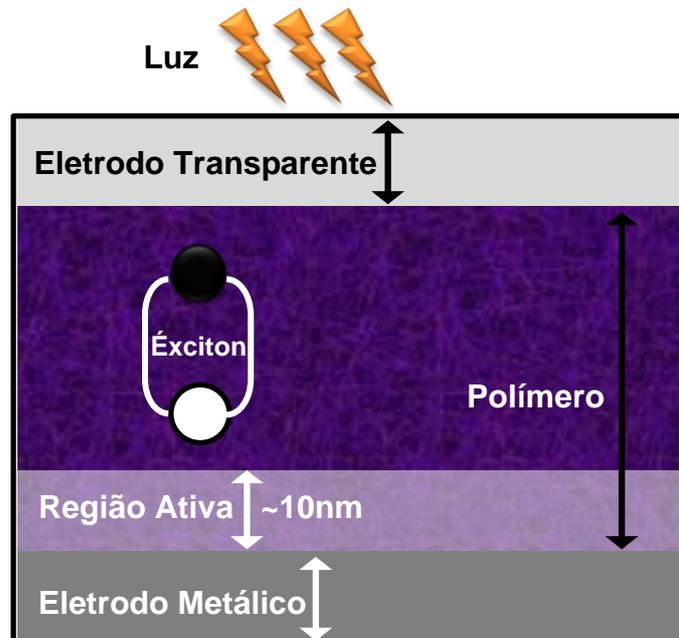


Figura 2.7 – Representação esquemática da seção transversal de uma célula solar orgânica fabricada com a estrutura simples de apenas com uma camada de polímero entre dois eletrodos.

Em dispositivos fabricados com apenas uma camada polimérica fotossensível, a eficiência em absorção luminosa se limita a apenas um material. Como mencionado anteriormente, após a absorção dos fótons, o material cria os éxcitons que necessitam ser dissociados para a geração da fotocorrente. Nesse tipo de dispositivo, as regiões de dissociação dos éxcitons encontram-se na interface entre o polímero semiconductor e o eletrodo metálico, já que nessa região o campo elétrico é mais intenso e propicia a dissociação [29], [30]. Essa região é denominada de “região ativa” (Figura 2.7) e o tamanho dela está relacionado ao comprimento de difusão do éxciton. Nos materiais poliméricos esta dimensão é cerca de 10nm, justificando o desenvolvimento dos dispositivos com filmes muito finos [15].

Uma alternativa bastante difundida para ampliar o espectro de absorção são as soluções em mistura com dois materiais semicondutores com diferentes valores de energia de banda proibida. Nesse tipo de camada ativa, os processos de difusão, transferência e dissociação de cargas podem ocorrer no próprio filme fotossensível entre interfaces dos domínios que são formadas entre os dois materiais misturados. O processo de geração de fotocorrente em células solares orgânicas se resume nas etapas mostradas no fluxograma da Figura 2.8(a) e explanadas conforme visto na Figura 2.9.

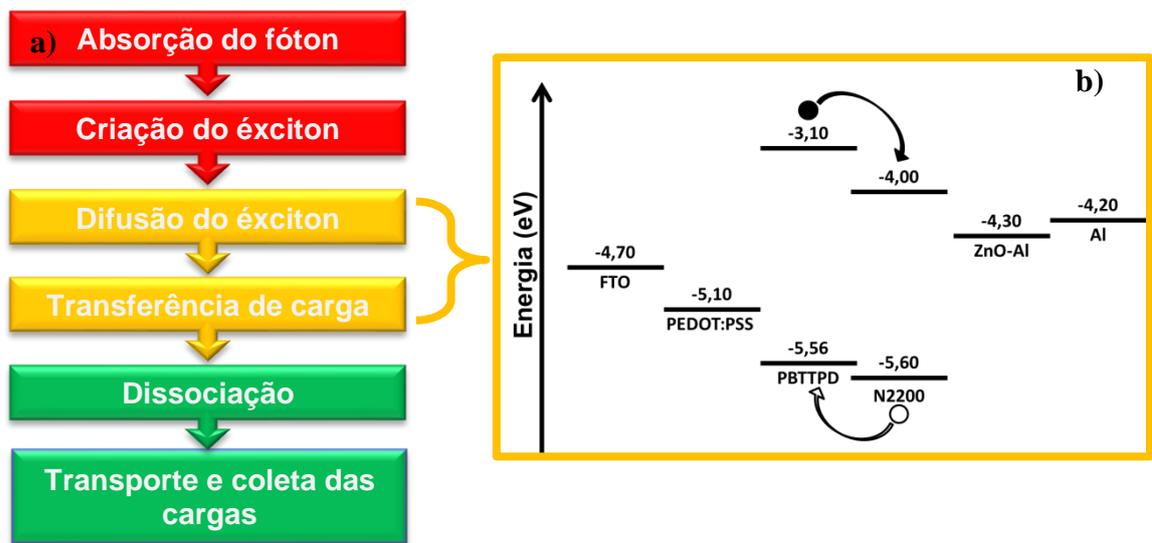


Figura 2.8 – a) Fenômenos físicos envolvidos na geração da fotocorrente em células solares orgânicas e b) diagrama de bandas dos materiais usados no trabalho (fora de escala).

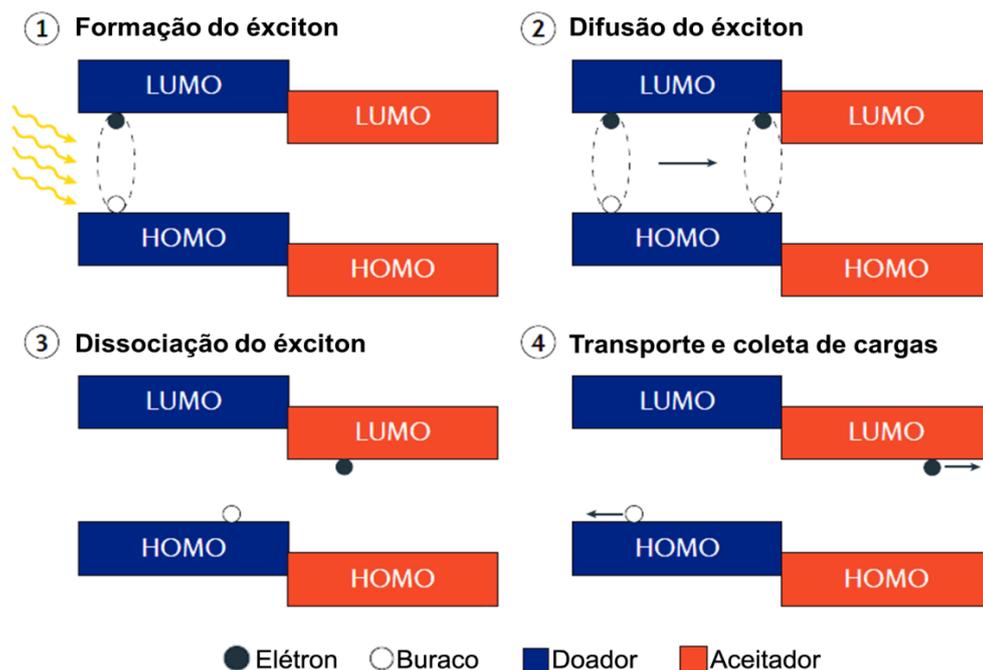


Figura 2.9 – Esquema da interface doador/aceitador. (1) Absorção de luz com a formação de um éxciton; (2) difusão para a interface transferência de elétrons e buracos; (3) dissociação do par elétron-buraco e (4) transporte para os eletrodos [23], [29], [30].

A mistura de um polímero doador com um aceitador proporciona a criação de interfaces em que pode ocorrer a transferência de carga de um material para o outro dependendo dos valores de energia de HOMO e LUMO de cada um deles. A Figura 2.8(b) mostra o diagrama de bandas dos materiais utilizados neste trabalho com os respectivos

valores de HOMO, LUMO e função de trabalho. Como é mostrado na Figura 2.8(a), na interface entre o PBTPD e N2200 pode haver a transferência de elétrons do PBTPD para o N2200 e também a transferência de buracos do N2200 para o PBTPD proporcionando uma melhor difusão das cargas pelo material. A combinação entre o doador e aceitador forma uma blenda onde há uma transferência de carga interna que possibilita a redução do valor efetivo da energia de banda proibida. Desse modo, o espectro de absorção dos semicondutores é ampliado, proporcionando uma maior absorção de fótons. Além disso, há o ajuste dos níveis de energia e o controle da formação de agregados quando os dois materiais são misturados, o que resulta no aumento tanto da mobilidade de buracos quanto na eficiência de conversão de potência [12], [15], [66].

2.4 – PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES

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

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

No momento em que o polímero semicondutor presente na camada ativa da célula solar entra em contato com o eletrodo metálico, ocorre o balanceamento das cargas devido as diferentes funções trabalho dos materiais, resultando em um equilíbrio (Figura 2.10(a)). Deste modo, os níveis de Fermi dos materiais ficam nivelados e é criado um campo elétrico intrínseco na interface entre os dois [29]. Quando o material está sob iluminação, surge um potencial direto na interface que produz um campo elétrico que se opõe ao campo intrínseco aumentando a energia do eletrodo com a menor função trabalho (Φ_1) e diminuindo a energia de Fermi no eletrodo de maior função trabalho (Φ_2). A diferença entre as funções trabalho dos metais (Φ_1 e Φ_2) é definida como o potencial intrínseco (V_{bi}). O potencial V_{bi} é uma grandeza importante para a caracterização fotovoltaica. Em baixas temperaturas, a iluminação do dispositivo pode gerar a condição de banda plana e a tensão de circuito aberto (V_{OC}), que terá o mesmo valor que o potencial intrínseco. Em

temperatura ambiente, a condição de banda plana não é totalmente alcançada e uma correção deve ser adicionada à tensão de circuito aberto para se obter o valor do potencial intrínseco (Figura 2.10 (b)) [29].

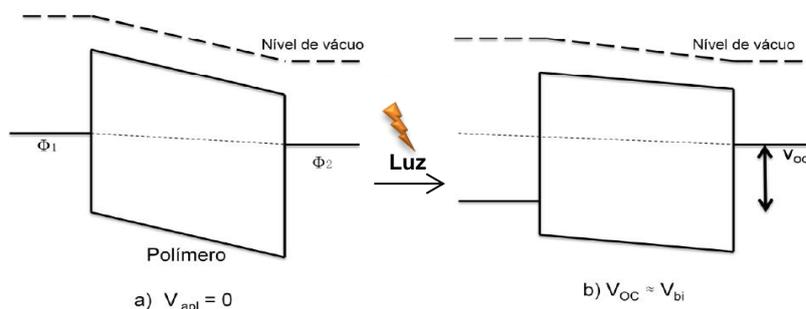


Figura 2.10 – Diagrama esquemático de um dispositivo fotovoltaico Φ_1 /polímero/ Φ_2 no escuro mostrando o alinhamento dos níveis de Fermi (a) e sob iluminação (b) no qual a tensão de circuito aberto é aproximadamente o valor do potencial intrínseco em temperatura ambiente [29].

O valor máximo que a fotocorrente pode atingir em um dispositivo sob iluminação sem nenhuma tensão aplicada é denominado de corrente de curto circuito (I_{SC}). Para definir a densidade dessa corrente (J_{SC}), basta dividir esse valor pela área ativa do dispositivo. A Figura 2.11 mostra a área ativa, que é definida como a região onde todos os filmes que formam o dispositivo se sobrepõem. Geralmente, essa área é pequena quando comparada ao tamanho total do substrato. Isto se deve ao fato de que o estudo e medidas elétricas de áreas menores é mais confiável do que em grandes áreas, já que a morfologia de filmes poliméricos pode ser controlada de maneira mais eficiente.

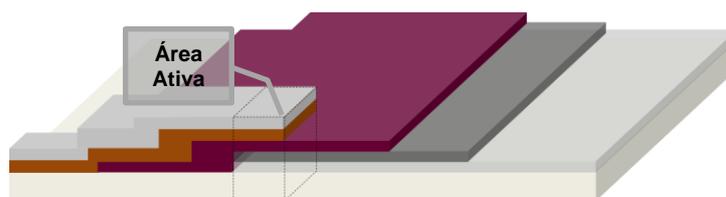


Figura 2.11 – Delimitação da área ativa em uma célula solar orgânica.

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

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

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

Onde $J_{m\acute{a}x} \times V_{m\acute{a}x}$ são os valores das intersecções da curva $I \times V$ nos eixos cartesianos indicando os valores de potência máxima do dispositivo, sendo obtidos do ponto de operação ótimo da curva sob iluminação indicada na Figura 2.12.

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

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

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

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

2.4.3 – Curva característica $I \times V$

As curvas características $I \times V$ dos dispositivos fornecem valores importantes da resposta elétrica do dispositivo com ou sem iluminação incidente. Na Figura 2.12 é possível observar o comportamento da curva com e sem iluminação incidindo sobre a área ativa da célula solar. Quando não está iluminado, o dispositivo se comporta como um diodo retificador e só existe corrente quando há aplicação de uma tensão direta. No momento em que há iluminação incidindo, a curva se desloca para o terceiro e quarto quadrante do plano cartesiano. A partir desta, os valores de I_{SC} e V_{OC} são determinados e os outros parâmetros são calculados.

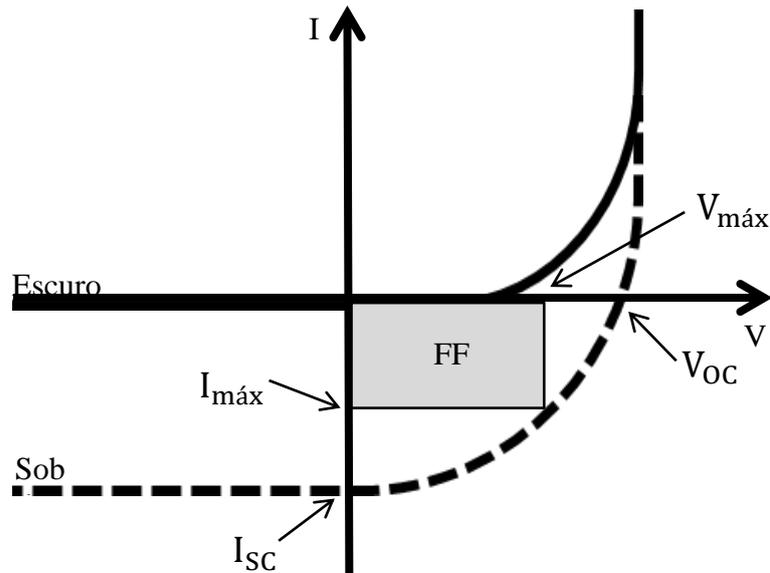


Figura 2.12 – Curvas características IxV para um dispositivo fotovoltaico ideal com e sem iluminação. Também estão indicados os pontos de tensão de circuito aberto (V_{OC}), corrente de curto circuito (I_{SC}) e fator de preenchimento (FF).

2.4.4 – Eficiência quântica externa (EQE)

As medidas de eficiência quântica externa (EQE) são obtidas por meio da razão entre a fotocorrente e a intensidade de luz monocromática que incide na área ativa do dispositivo, sem levar em conta os fótons que são refletidos pelo substrato. Esse valor é o balanço entre o número de portadores de carga que estão contribuindo para a fotocorrente e pelo número de fótons que estão incidindo na camada ativa em cada comprimento de onda. O número das cargas geradas por unidade de tempo e por unidade de área é dado por:

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

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

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

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

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

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

$$\text{EQE (\%)} = \frac{N_c}{N_f} = 1024 \times \frac{J_{sc}}{I_\lambda \lambda} \quad (3.6)$$

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

2.4.5 – Diagrama de circuito equivalente (DCE)

Os diagramas de circuitos equivalentes (DCE) geralmente são utilizados para demonstrar o comportamento das curvas características dos dispositivos fotovoltaicos, permitindo identificar efeitos que interferem na eficiência. Na Figura 2.13 é possível observar o esquema do circuito DCE utilizado comumente para representar células solares inorgânicas. A equação 3.7 mostra a equação de Shockley, onde tem-se um diodo ideal no escuro, e I_0 é a corrente de saturação do diodo, q a carga fundamental, n o fator do diodo ideal, k a constante de Boltzman e T a temperatura. Apesar dos mecanismos físicos em semicondutores orgânicos não serem exatamente os mesmos que nos inorgânicos, o DCE pode ser utilizado para determinar as principais formas de perda de eficiência nos dispositivos desenvolvidos com materiais orgânicos [67].

$$I_d = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (3.7)$$

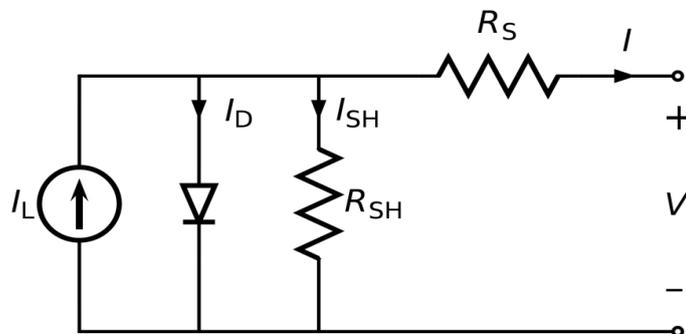


Figura 2.13 – Diagrama de circuito equivalente de uma célula solar sob iluminação, onde há uma fonte de corrente I_L gerada pela luz que incide sobre o dispositivo, um diodo responsável pela dependência não-linear com a tensão, um resistor em série R_S e um resistor em paralelo R_{SH} . I e V representam a corrente que a queda de tensão em um resistor de carga [67].

No circuito, a fotocorrente I_L aparece quando há incidência de luz e representa o número de cargas dissociadas logo após os éxcitons serem gerados e antes de ocorrer recombinação de qualquer espécie. A resistência em paralelo R_{Sh} (resistência de shunt) aparece por causa da recombinação de portadores de carga próximo ao local onde ocorre a dissociação – nas interfaces. A mobilidade de um portador de carga específico está relacionada ao resistor em série R_S e pode ser comprometida por efeitos de carga espacial e armadilhas ou quaisquer outras barreiras. Além disso, a R_S poderá aumentar de acordo com a distância percorrida pelas cargas até alcançarem os eletrodos, devendo ser controlado o aumento da espessura da camada ativa. A perda de energia em forma de calor através dos contatos elétricos e também no interior do dispositivo que leva ao comportamento linear das curvas I-V é causada pela R_S . Já o diodo D define a forma não linear das curvas I-V. Para se obter uma curva I-V de um dispositivo fotovoltaico ideal, os valores de R_S devem ser próximos ou iguais a zero e a R_{Sh} deve tender a valores infinitos [67].

2.5 – CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

O esquema apresentado na Figura 2.14(a) é a estrutura mais comumente utilizada para desenvolver células fotovoltaicas orgânicas. A Figura 2.14(b) mostra a estrutura invertida na qual a posição dos filmes é alterada. A estrutura consiste basicamente em filmes ensanduichados com camadas sobrepostas de materiais condutores, semicondutores e camadas transportadoras de elétrons e de buracos (ETL e HTL, respectivamente) [15], [58], [59], [62], [68], [69]. Todos esses filmes são depositados sequencialmente um sobre o outro em cima de um substrato transparente de vidro ou de politereftalato de etileno (PET) para permitir a passagem da luz. Nessa estrutura, o polímero fotossensível é solubilizado em um solvente orgânico, resultando no filme da camada ativa (CA), região onde ocorre a geração do par elétron-buraco. A camada ativa dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos pode ser desenvolvida com algumas técnicas de deposição que proporcionam a obtenção de filmes finos poliméricos com espessuras na ordem de nanômetros. Dentre as técnicas, uma das mais comumente utilizadas para obtenção dos filmes finos dos dispositivos é o método de *spin coating* [30], [70]. No entanto, este é um método restrito à obtenção de um único filme por vez, dessa forma, pesquisadores já estudam formas alternativas a fim de viabilizar e massificar a produção em larga escala dos dispositivos. Um exemplo é o uso de tintas em impressoras que são capazes de imprimir estruturas ou até circuitos integrados usando tintas poliméricas [30], [71], [72]. Além disso, há um grande esforço para

conseguir adaptar os métodos de deposição via transferência por rolos (*roll-to-roll*) visto que há a possibilidade reaproveitar a estrutura de fábricas que utilizavam o método para produzir outros produtos [15], [73], [74].

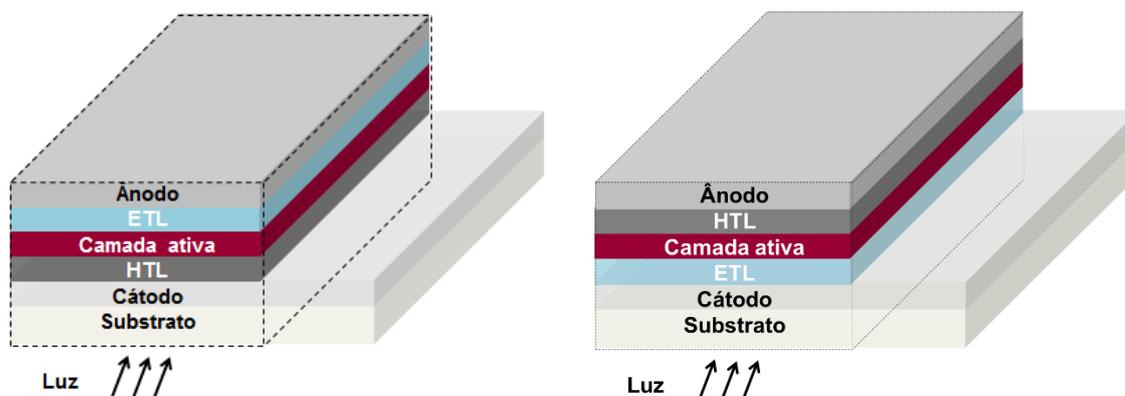


Figura 2.14 – Dois exemplos das arquiteturas de células solares de bulk-heterojunção mais estudadas. (a) Dispositivo mais comum com a camada ETL entre a camada ativa e o ânodo e (b) dispositivo com fabricação invertida, com a camada HTL entre o ânodo e a camada ativa [68], [75].

O eletrodo traseiro (ou de topo) geralmente é feito com um metal (alumínio, prata, ouro) e o eletrodo transparente é feito com filmes transparentes de óxido de estanho dopado com flúor ou índio (FTO e ITO, respectivamente). A camada transportadora de elétrons serve para permitir que apenas elétrons sejam coletados no ânodo e a camada de transporte de buracos desempenha a mesma função, todavia, com os buracos coletados pelo cátodo. Nos primeiros estudos, os dispositivos eram desenvolvidos apenas com a camada transportadora de buracos, usando comumente o PEDOT:PSS, no entanto, estudos posteriores incluíram a camada transportadora de elétrons utilizando o cálcio [53], [55], [59], [62]. Atualmente, praticamente toda a estrutura da célula é feita através de métodos que utilizam soluções para depositar os filmes, restando apenas o eletrodo de topo. Este último filme é depositado utilizando o método de evaporação térmica, em câmara com pressão abaixo de 10^{-6} bar. Todavia, até a deposição do eletrodo de topo também pode ser realizada usando impressoras poliméricas com tintas condutivas.

Quando surgiram os primeiros estudos relatando dispositivos fotovoltaicos orgânicos, o filme da camada fotossensível era feito apenas com um polímero semiconductor (geralmente um doador). No entanto, ultimamente grande parte das pesquisas com células solares orgânicas segue o caminho das estruturas em heterojunção, pois nelas são criadas interfaces entre materiais doadores e aceitadores de elétrons para otimizar o processo de transferência de carga entre os dois materiais. A heterojunção de

volume mais comumente empregada consiste em solubilizar os dois tipos de polímeros semicondutores juntos, a fim de obter um filme fino simulando junções PN como as células de silício [15], [68]. Em muitos estudos, diferentes maneiras de solubilizar esses dois tipos de materiais são usadas a fim de se encontrar uma melhor eficiência de conversão de potência e para reforçar a utilização dessas estruturas [34], [69], [75]–[77]. Por se tratar da mistura de dois materiais diferentes, é muito difícil obter uma mistura completamente homogênea de dois polímeros. Portanto, é necessário que o solvente seja comum para os dois materiais. A morfologia do filme resultante da deposição da solução é uma característica importante para se conseguir o efeito fotovoltaico, tanto que há diversos estudos que buscam otimizá-la a fim de melhorar o desempenho do dispositivo [15], [18], [73].

É possível observar a morfologia dos filmes por meio de várias técnicas de microscopia. A microscopia de força atômica é uma das técnicas mais utilizadas para investigar as propriedades morfológicas dos filmes, como a presença de separação de fase na mistura dos dois polímeros. Como é interessante aumentar a interface entre o polímero doador e aceitador da blenda a fim de ter uma maior geração de portadores, a pesquisa por misturas com essas características são grandes. Alguns estudos sobre BHJs reforçam que o surgimento de separação de fase nos filmes das misturas é necessário para que haja um transporte e transferência de carga de maneira eficiente [12], [15]. Entretanto, em outros trabalhos é possível concluir que essa característica não é essencial para que se obtenha um efeito fotovoltaico [37]. Alterações na morfologia podem ocorrer por diversos fatores como tratamento térmico, tipo de solvente, uso de aditivos, exposição ao ar e umidade, efeito das cadeias dos polímeros, dentre outros [15], [18], [78]–[80].

A Figura 2.15 mostra alguns diferentes tipos de interface entre o polímero aceitador e doador estudadas como camada fotossensível de uma célula solar orgânica. Na Figura 2.15(a) é mostrada a mistura completamente homogênea dos dois polímeros. Neste caso, é difícil identificar os dois polímeros dentro da mistura. Esta mistura fina possibilita uma grande geração de portadores de carga, porém há um pobre transporte desses portadores até os eletrodos, pois ao mesmo tempo em que há uma grande taxa de geração, há também uma alta taxa de recombinação, justificando a não utilização desse tipo de blenda [15], [68]. Na Figura 2.15(b) é possível observar a interface bicamada, que é menos utilizada atualmente porque limita a área de interação entre os polímeros ocasionando uma geração de portadores limitados apenas à interface única entre os dois materiais. Na Figura 2.15(c), pode-se observar uma interface altamente ordenada e definida entre o doador e aceitador,

idealizada a partir de cálculos, que garantem uma grande taxa de geração e um excelente transporte de carga [76]. Entretanto, a fabricação de um dispositivo com essa estrutura é extremamente difícil utilizando os métodos de deposição disponibilizados atualmente. A Figura 2.15(d) mostra a interface real de uma heterojunção de volume. Quando diferentes polímeros são misturados em uma única solução, é possível observar com o auxílio do AFM diversos pequenos domínios com várias interfaces entre os dois materiais [15], [68].

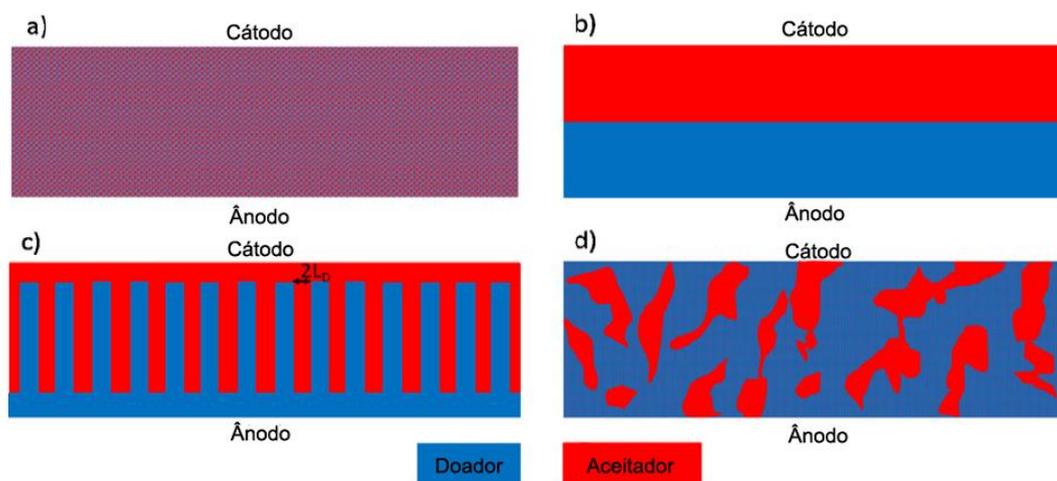


Figura 2.15 – Seção transversal esquemática das morfologias das células solares BHJ. (a) Mistura fina do doador e aceitador. (b) Regime de bicamada. (c) Morfologia ideal de uma célula solar. (d) Morfologia típica de um dispositivo em solução processada [15], [68].

2.5.1 – Estabilidade e degradação de células solares orgânicas

As células solares orgânicas evoluíram rapidamente em valores de eficiência de conversão de potência. Contudo, quando se analisa a estabilidade, há uma grande dificuldade de manter um padrão aceitável de reprodutibilidade de comportamento. Este problema é o principal obstáculo para a popularização das OSCs. Apesar de a estabilidade ser importante, outra característica sensível é o tempo de vida e a degradação do dispositivo. Sendo assim, solucionar estes principais problemas têm sido os objetivos mais buscados pelos pesquisadores da área [9], [15]. Produzir energia elétrica com eficiência é o maior objetivo das OSCs, logo a sua estabilidade é de suma importância para que o dispositivo consiga competir com as células solares inorgânicas baseadas em silício. Além disso, estudar a estabilidade dos dispositivos é de suma importância para facilitar a produção usando métodos sem o uso de ambientes com atmosfera controlada – como as técnicas *roll-to-roll* e impressão [15], [66]. Decorrente de vários fenômenos físicos complexos que acontecem simultaneamente, a instabilidade das OSCs ainda não foi

completamente estudada [12], [15], [66]. Os dispositivos são altamente sensíveis por quaisquer que sejam as alterações do meio no qual estão inseridos ou mudança de parâmetros na estrutura. Dentre as mudanças, podem surgir fenômenos que afetam a camada ativa, as camadas de transporte, os contatos e, principalmente, a interface entre as camadas [15]. Essas alterações devem ser reduzidas para que a vida útil da célula seja maior, mesmo que o processo de degradação seja dificilmente explicado.

Os principais fatores de degradação das células solares orgânicas são, geralmente, divididos em fatores internos e externos. Grande parte dos trabalhos é focada nos efeitos de fatores de degradação externos, como luz, oxigênio, temperatura e umidade nas camadas, eletrodos e interfaces [15]. Ao mesmo tempo, a OSC deve ser capaz de se manter estável sob as diversas mudanças que irá enfrentar durante a operação. O dispositivo ideal deve ser capaz de apresentar um desempenho razoável durante toda sua vida útil. A principal desvantagem desse tipo de célula em comparação com as células solares feitas com silício é essa instabilidade em longo prazo. Como solução para evitar os efeitos nocivos da degradação externa, é importante que o dispositivo seja encapsulado adequadamente, dificultando a exposição das camadas com o meio externo. Os mecanismos de degradação internos geralmente são menos estudados devido à complexidade de se observar os fenômenos [11]. Estes surgem, basicamente, da difusão térmica dos materiais das camadas e das alterações das propriedades da interface entre os diferentes materiais usados [81]. Embora o encapsulamento proteja o dispositivo dos fenômenos externos, a degradação interna pode ocorrer devido a exposição constante à luz [11]. Além disso, pode ocorrer a interdifusão entre as camadas ETL e HTL que possuem interfaces com os eletrodos [15], [59]. Outro fator interno que pode influenciar é a separação de fase, que pode ser ativada termicamente ocasionando danos fotoquímicos nos filmes de BHJ levando à fragilidade e rigidez na camada fotoativa [12], [15], [59], [66].

2.5.2 – Mecanismos para melhorar a estabilidade de células solares orgânicos

Para que uma célula solar orgânica apresente um desempenho eficiente, é necessário evitar que os fatores internos e externos impactem no dispositivo. Sabe-se que o controle de tais fatores é complexo e a eliminação ou controle dos mesmos é essencial para que o dispositivo seja estável. As OSCs devem resistir a instabilidades mecânicas, oxidativas, de irradiação, térmicas e fotoquímicas [11], [15]. Os eletrodos, as camadas transportadoras e, principalmente, a camada ativa não devem ser suscetíveis a fatores de

degradação [11]. Várias estratégias podem ser adotadas para melhorar a estabilidade dos dispositivos orgânicos. Dentre elas, técnicas de encapsulamento, controle de morfologia e até alterações na geometria do dispositivo são bastante estudadas para reduzir a instabilidade do dispositivo [11].

Uma das principais maneiras de conseguir aumentar a estabilidade de uma célula solar é o encapsulamento, reduzindo a degradação por meio de fatores externos. O oxigênio e água são os maiores agravantes da deterioração, sendo assim torna-se essencial encapsular os dispositivos [11], [15]. Do mesmo modo, o encapsulamento reduz os danos causados por instabilidades mecânicas como flexões e impactos diretos. Geralmente as OSCs são encapsuladas usando placas de vidro, entretanto, a rigidez é pouco atrativa e conseqüentemente materiais de orgânicos estão sendo utilizados [11], [15], [82]. Outra característica importante e que deve ser controlada é a morfologia. As propriedades morfológicas de misturas entre doadores e aceptadores orgânicos se diferem significativamente dependendo dos materiais usados, principalmente quando se observa o tamanho do domínio e ao grau de interpenetração entre os domínios [15], [83]. O tamanho do domínio dos fragmentos de aceptadores de doadores deve estar na faixa de 10 a 20 nm² [12]. Para se obter uma morfologia melhorada, a inclusão do terceiro componente tem sido uma abordagem amplamente testada, originando as células ternárias [84]. Usar solventes aditivos também melhora o desempenho do dispositivo, segundo alguns estudos [15], [43]. Do mesmo modo, a otimização dos parâmetros de processamento da mistura polimérica que envolve a preparação da solução, a formação do filme e o recozimento também pode melhorar a estabilidade dos dispositivos [60].

2.5.3 – Células fotovoltaicas livres de fulereno

Os dispositivos BHJ mais estudados e frequentemente reportados na literatura são os que consistem da blenda de um polímero doador de elétrons e um fulereno como aceptador [61], [62], [85]–[88]. A pesquisa de células solares usando polímeros baseados em fulerenos está bastante avançada, porém já enfrenta saturação quando se trata de valores de eficiência de conversão de potência [23], [66]. Embora nos últimos anos a pesquisa sobre células solares BHJ tenha sido focada em materiais derivados de fulereno como aceptadores, alguns estudos já relatam um PCE significativo em dispositivos feitos com misturas contendo materiais alternativos [14], [23], [28], [31], [66], [89]–[96]. As células solares de misturas polímero/polímero, por exemplo, têm algumas vantagens sobre

as que têm o fulereno na composição. Dentre essas vantagens, incluem-se a estrutura molecular ajustável e conseqüentemente maior abrangência das propriedades ópticas, eletrônicas e morfológicas dos materiais [13]. Outra característica importante é o alto controle de viscosidade das soluções, o que é essencial para possibilitar a fabricação de OSCs em grandes quantidades. A eficiência de conversão de potência das células solares orgânicas sem a presença do fulereno já alcançou valores próximos de 15% [91]. Diferente das células solares baseadas em fulereno, o comportamento mais perceptível das células sem o fulereno é a eficiente geração de carga mesmo com pouca diferença entre os níveis de energia entre o doador e do aceitador. O surgimento desses novos materiais disponibiliza uma multiplicidade de estudos para serem abordados e pesquisados mais profundamente, uma vez que os fenômenos físicos observados nos fulerenos podem não se aplicar inteiramente na explicação para os novos aceitadores. Entre os vários semicondutores aceitadores livres de fulereno usados em células BHJ, os mais utilizados são os baseados em naftaleno diimida (NDI) e perileno diimida (PDI), apresentando valores aceitáveis de PCE [23].

Conquanto sejam uma boa alternativa aos fulerenos, os polímeros aceitadores ainda devem ser amplamente estudados [23]. Como consequência da diversidade de opções, muitas vezes a explicação para um alto valor de PCE não pode ser generalizada para todos os materiais da categoria. Desta maneira, é importante se aprofundar em pesquisas direcionadas e relacionadas à boa capacidade de absorção, ao controle de viscosidade das soluções e principalmente das propriedades morfológicas. O controle morfológico é uma das propriedades mais importantes e sua otimização impacta diretamente na massificação do uso das células solares orgânicas [15], [17], [23]. Hoje em dia, na grande maioria dos estudos que relatam altos valores de eficiência, os dispositivos são desenvolvidos usando método de *spin-coating* [9]. Não se trata exatamente de um problema, entretanto, o método é limitado à produção de um dispositivo por vez e ocasiona o desperdício de muito material no momento do despejo da solução. Portanto, é fundamental que se obtenha uma morfologia controlável e reproduzível desenvolvida em métodos menos custosos em questões quantidade de material e perda de eficiência. Apesar de tudo, uma melhor estabilidade em condições de fabricação em atmosfera não controlada pode ser uma das maiores vantagens dos polímeros aceitadores diante dos materiais baseados em fulereno.

Capítulo 3

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 – MATERIAIS

Os materiais utilizados para o desenvolvimento da parte experimental deste trabalho são todos comercializados. Para realizar a limpeza de substratos, vidraria e utensílios do laboratório foram usados alcoóis isopropílico, etílico (etanol) e metílico (metanol) adquiridos da Sigma Aldrich. Na preparação das soluções usadas para deposição dos filmes da camada ativa dos dispositivos, foi utilizado o clorofórmio com 99,98% de pureza adquirido da Sigma Aldrich. Os filmes das análises ópticas foram depositados em substratos de vidro previamente limpos. Substratos de vidro com filme condutivo ($10\Omega/\square$) e transparente de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) utilizados para a fabricação do dispositivo foram adquiridos através da Flexitec. O PBTPD e o Óxido de Zinco dopado com Alumínio (ZnO-Al) em solução foram adquiridos junto à fabricante Sigma Aldrich. O polímero N2200 foi adquirido da Polyera™.

3.2 – EQUIPAMENTOS

As soluções foram preparadas usando os equipamentos disponíveis no Laboratório de Dispositivos e Circuitos Integrados (LDCI) do Departamento de Engenharia Elétrica da Universidade de Brasília (UnB). Esse laboratório possui uma sala de preparação de amostras com balanças analíticas, agitadores magnéticos, agitadores ultrassônicos e estufa a vácuo. Foi usado o *spin coater* da fabricante Laurell (modelo WS-400B-6NPP/Lite) para a deposição dos filmes finos das análises ópticas e morfológicas.

A caracterização óptica para obter o espectro de absorção de luz ultravioleta e visível (UV-Vis) foi feita usando o espectrofotômetro Evolution 300 UV-Vis fabricado pela Thermo Fisher Scientific. A faixa de varredura de 350nm até 850nm foi previamente definida por ser tratar da região onde há maior irradiação de luz solar. As imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram realizadas em modo de contato intermitente (*tapping*) usando o equipamento Nanosurf da fabricante Bruker. A área de varredura foi de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$. As principais propriedades dos filmes buscadas por meio do AFM foi a morfologia e a fase. As medidas de espessura de todos os filmes foram realizadas usando o perfilômetro Dektak 150 da marca Veeco Instruments.

Parte deste estudo foi desenvolvida no Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DINE) do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Para a deposição dos filmes finos foi utilizado o *spin coater* Brewer Science Cee (Modelo 200). A deposição do eletrodo de alumínio foi realizada usando uma evaporadora de metais com câmara de alto vácuo modelo AUTO 306 da marca Edwards. As medidas de fotoluminescência dos filmes em vidro foram feitas utilizando o espectrofluorímetro modelo Fluorolog da marca HORIBA Scientific. A abertura para incidência do feixe de luz do equipamento na amostra foi de 5nm.

A caracterização elétrica dos dispositivos foi realizada usando a fonte de medição Keithley Picoammeter, interligada a um *software* próprio do laboratório DINE que tem como resposta a curva característica IxV, e a simulação solar foi feita com um simulador solar com filtro AM1.5 e uma lâmpada de xenônio com 150W da marca Oriel. As medidas de EQE também são realizadas com os equipamentos descritos anteriormente, porém utilizando o monocromador/espectrômetro da marca Oriel 1/4m.

3.3 – PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

Para preparar as soluções da mistura dos polímeros semicondutores (doador:aceitador), foi definida a proporção de partes em peso de doador e aceitador para serem analisadas e usadas na fabricação dos dispositivos. Tomando como base experimentos da literatura realizados com materiais similares, a proporção de PBTPD/N2200 escolhida foi de 3:1 [15], [68]. Foram feitas soluções distintas do PBTPD e N2200 para depositar filmes separadamente.

Foram feitas soluções das misturas de PBTPD e N2200 com as concentrações de 9, 11 e 13 mg/mL. As soluções separadas de PBTPD e N2200 foram feitas com concentrações de 5 mg/mL. Os valores de concentração foram escolhidos com base na literatura atual e todas as soluções ficaram em agitação com barras magnéticas em constante agitação por pelo menos 15 horas em atmosfera ambiente. A Tabela 3.1 resume a quantidade de materiais que foram utilizados para produzir as soluções.

Tabela 3.1 – Características das soluções fabricadas.

Nome da Solução	Quantidade de PBTPD (mg)	Quantidade de N2200 (mg)	Concentração (mg/mL)
PBTPD	3,2	-	5
N2200	-	4,1	5
BHJ9MG	5,1	1,7	9
BHJ11MG	5,4	1,8	11
BHJ13MG	7,8	2,6	13

3.4 – DEPOSIÇÃO DOS FILMES COM *SPIN COATER*

Antes de realizar a deposição dos filmes, os substratos de vidro utilizados para a análise óptica e os substratos de vidro com o filme de FTO foram submetidos em um banho ultrassônico em acetona, álcool isopropílico e água deionizada durante 10 minutos em cada. Foram feitos testes no *spin coater* visando definir o programa que permitisse a obtenção de filmes mais homogêneos por todo substrato, sem a presença de aglomerados com maior concentração de polímeros. Foram testadas programações com velocidades de 1300, 1500 e 2000 RPM, todas com o tempo 40 segundos. A Figura 3.1 exibe alguns exemplos de amostras dos filmes resultantes da deposição com soluções de 5, 9, 11 e 13 mg/mL.

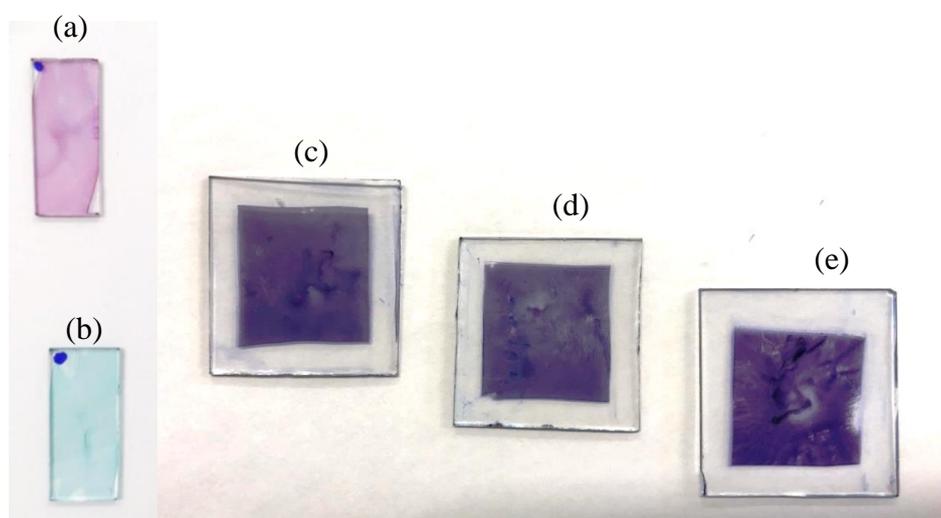


Figura 3.1 – Amostra de filmes de (a) PBTPPD 5 mg/mL, (b) N2200 5 mg/mL e diferentes filmes PBTPPD/N2200 de (c) 9 mg/mL, (d) 11 mg/mL e 13 mg/mL; todos depositados por *spin coater*.

Na seção de resultados os filmes depositados estão identificados de acordo com as concentrações das soluções usadas de tal maneira que as nomenclaturas FLM9MG, FLM11MG e FLM13MG são, respectivamente, as denominações para os filmes feitos com as misturas de 9, 11 e 13 mg/mL.

3.5 – PREPARAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

Foram fabricados seis tipos de dispositivos das misturas de PBTPPD e N2200 usando as soluções de 9, 11 e 13 mg/mL. Para cada solução, foi feito um dispositivo com tratamento térmico a 100 °C na camada ativa e outro sem nenhum tratamento.

O substrato de vidro com filme de FTO usado para montagem do dispositivo apresenta-se conforme mostrado na Figura 3.2. Após a limpeza, o substrato foi submetido a um banho ultrassônico em metanol para torná-lo hidrofílico. Em seguida, o PEDOT:PSS foi depositado sobre todo o substrato pelo método de *spin coater*. O filme formado sobre a parte de vidro do substrato foi removido, deixando-se uma borda bem pequena próxima ao limite do filme do FTO conforme o esquema mostrado na Figura 3.2. A parte com o filme de FTO exposto é a área de um dos eletrodos do dispositivo e é usada para fazer o contato nas medidas elétricas. Em seguida foi realizado o tratamento térmico do filme de PEDOT:PSS a 100°C em estufa com vácuo durante 20 minutos conforme descrito na literatura [97]. A espessura dos filmes ficou em torno de 40nm.

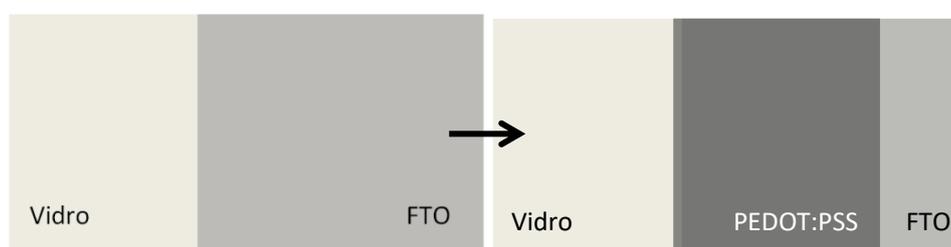


Figura 3.2– Substrato usado para fabricação dos dispositivos e esquema de delimitação da área do filme de PEDOT:PSS.

Após o resfriamento do substrato, o filme da camada ativa foi depositado usando o *spin coater* (soluções das misturas de PBTPD e N2200, em roxo na Figura 3.3) com a velocidade previamente definida. Em seguida o filme da camada foi aquecido a 100 °C por 10 minutos. Depois do tratamento térmico, foi depositada a solução de ZnO-Al com programação de 1300 RPM a 30 segundos, resultando em filmes com cerca de 30nm [58]. Da mesma forma que foi feito com o filme de PEDOT:PSS, foi feita a delimitação do filme formado (conforme Figura 3.3).



Figura 3.3 – Esquema de como delimitar a área do filme da camada ativa nos dispositivos.

O próximo passo da montagem é importante, uma vez que nele define-se a dimensão de uma das arestas da área ativa do dispositivo. Para isso, uma fita veda rosca foi usada como máscara e envolveu todo o lado do substrato onde tinha o FTO exposto. É importante observar se a máscara está cobrindo todo o filme de FTO para evitar que haja curto circuito entre os dois eletrodos no momento da caracterização elétrica. Na Figura 3.4, as chaves indicam a dimensão das arestas do dispositivo. O que define a outra aresta é a forma como será depositado o eletrodo metálico. Valores ideais de área estão entre 1 e 2 mm², porém não é obrigatório.

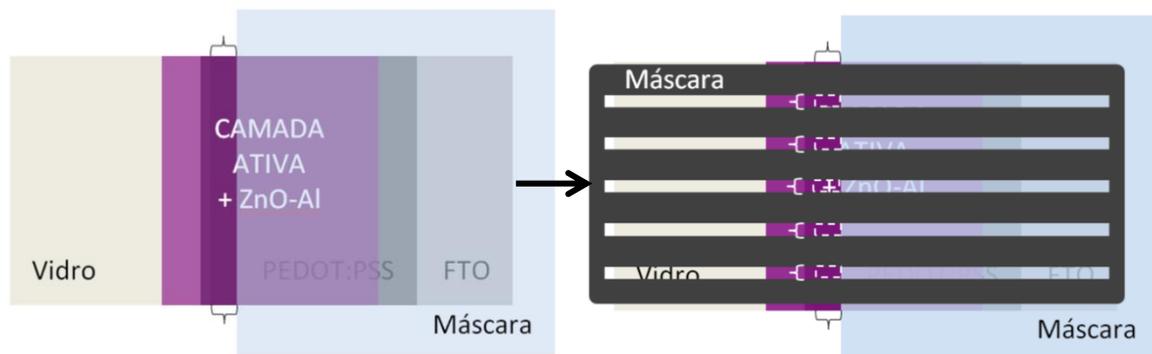


Figura 3.4 – (a) Esquema de como cobrir o eletrodo de FTO e delimitar uma das arestas do dispositivo com a máscara de fita veda rosca. (b) Esquema de como delimitar a dimensão das outras arestas do dispositivo com a máscara específica. As chaves na figura indicam a delimitação das arestas de todo o dispositivo.

A segunda máscara, em cor preta na Figura 3.4, define a outra aresta do dispositivo. Com os dois valores das arestas, é possível obter o valor da área ativa do dispositivo. O filme de alumínio foi depositado usando o método de evaporação térmica. Os retângulos tracejados em branco (Figura 3.4) indicam a área ativa da célula solar. Essa área é onde todas as camadas se sobrepõem, formando a estrutura FTO/PEDOT:PSS/CamadaAtiva/ZnO-Al/Alumínio. Cada um desses retângulos é um dispositivo. A máscara usada é uma placa de metal estriada que deixa exposta apenas algumas áreas do dispositivo.

A Figura 3.5 mostra a perspectiva em 3D do dispositivo no substrato e a respectiva área ativa. Como são várias estrias na máscara em preto (Figura 3.4), cada uma resulta em um dispositivo. A Figura 3.5 mostra apenas um dos dispositivos, mas tomando como exemplo a Figura 3.4 seriam cinco dispositivos em um mesmo substrato. No momento da caracterização elétrica, o contato com a parte do FTO é um eletrodo comum a todos os dispositivos, entretanto, cada dispositivo é diferenciado pelo contato de alumínio.

Após a evaporação do alumínio, cada substrato tem quatro ou cinco dispositivos. No entanto, observando-se o valor da corrente de curto circuito (I_{SC}) e o comportamento da curva no momento da medida com iluminação, foi escolhido apenas um dispositivo em cada substrato para realizar as medidas de EQE e a caracterização elétrica no escuro.

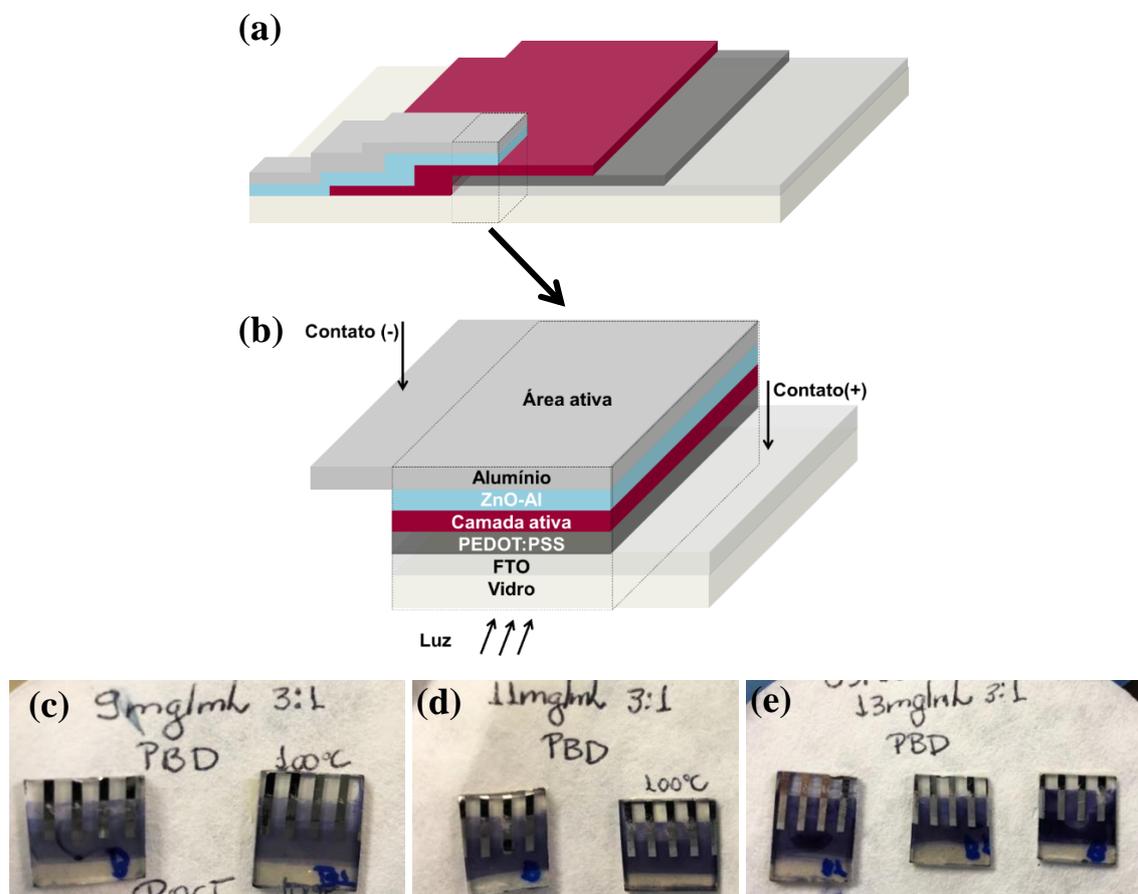


Figura 3.5 – (a) Perspectiva tridimensional do substrato contendo um dispositivo com as camadas de materiais, (b) localização da área ativa e amostras de dispositivos feitos com soluções de PBTTPD/N2200 de concentração de (c) 9 mg/mL, (d) 11 mg/mL e (e) 13 mg/mL.

Na seção de resultados os dispositivos estão identificados de acordo com as concentrações das soluções usadas para a deposição da camada ativa. As abreviações DPS9MG, DPS11MG e DPS13MG são, respectivamente, as denominações para os dispositivos feitos com as soluções de PBTTPD/N2200 de concentração 9, 11 e 13 mg/mL.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos pelas caracterizações dos filmes de PBTPD/N2200 e dos dispositivos fabricados com a camada ativa contendo os dois polímeros. Cada seção é dedicada para expor apenas os resultados de um tipo de caracterização. São elas: medidas de espessura dos filmes desenvolvidos, absorção luminosa, fotoluminescência, microscopia de força atômica, caracterização elétrica sob iluminação e medidas de eficiência quântica externa. Os resultados são discutidos e relacionados com a literatura atual, no entanto, por se tratar de uma mistura e estrutura ainda não estudada, nem todos os comportamentos puderam ser equiparados.

4.1 – MEDIDAS DE ESPESSURA

De acordo com a literatura, no desenvolvimento de uma célula solar orgânica com camada ativa contendo apenas um polímero, os valores de espessura dos filmes devem estar em torno 50 nm de espessura [12], [15]. Já para camadas ativas de misturas com dois polímeros, a espessura deve estar entre 100 e 200 nm [15], [68]. Esses valores de espessura são definidos devido à mobilidade das cargas entre os eletrodos. Embora esses valores sejam os ideais, essa é uma característica difícil de fixar para todos os materiais disponíveis para fabricação de OSCs. Apesar de ser muito importante, a espessura não é a única característica responsável pela eficiência total do dispositivo, devendo ser observadas as propriedades como a morfologia e a fase formada entre os materiais. Ainda, dependendo da técnica de deposição utilizada, a dinâmica de formação dos filmes muda, fornecendo morfologias e espessuras diferentes [15], [18], [80]. Contudo, como visto na Tabela 4.1, os valores observados estão próximos aos informados na literatura.

Todas as medidas de espessura dos filmes que foram produzidos estão resumidas na Tabela 4.1. Antes de definir qual seria a velocidade de rotação usada para fabricar os dispositivos, foram feitos alguns testes variando a velocidade. No primeiro momento, a rotação de 1300 RPM foi escolhida por ter como resultado um filme mais homogêneo quando observado a olho nu. Como foram usadas as mesmas soluções para depositar a camada ativa dos dispositivos, os resultados de espessura da camada ativa dos dispositivos foram semelhantes aos obtidos nos filmes.

Tabela 4.1 – Valores aproximados de espessura dos filmes depositados sobre o vidro.

Filme	Espessura (nm)		
	1300 RPM	1500 RPM	2000 RPM
PBTTPD	52	47	43
N2200	50	45	41
FLM9MG	211	199	155
FLM11MG	223	215	187
FLM13MG	250	243	206

4.2 – MEDIDAS DE ABSORÇÃO

A caracterização óptica dos filmes isolados tanto de PBTTPD quanto de N2200 permitiu observar a potencialidade da utilização dos dois materiais como uma mistura polimérica para uso como camada ativa de célula solares orgânicas. Uma das premissas para justificar o uso de polímeros na camada ativa de célula solares é justamente a possibilidade de absorção ao máximo da energia solar [15], [23]. Tal premissa se tornou um gargalo das células solares com camada ativa consistindo de mistura polímero/fulereno, uma vez que toda a absorção luminosa era basicamente atribuída apenas ao material doador [11]. Dessa maneira, os polímeros aceitadores ganharam notoriedade por fornecerem um amplo espectro de absorção, inclusive na região do espectro que corresponde ao infravermelho, onde os fulerenos já não possuem nenhuma absorção.

Por ser tratar de valores normalizados, o filme escolhido para observar o espectro de absorção da mistura foi depositado com a solução de PBTTPD/N2200 com concentração de 1 mg/mL, já que a concentração interfere apenas intensidade de absorção. Entretanto, mesmo sendo uma análise qualitativa, é importante garantir uma espessura aproximada para todos os filmes. Isto possibilita uma melhor comparação dos resultados e por isso foi usada a mesma programação no *spin coater*. A caracterização foi realizada na faixa de comprimento de onda entre 350 até 850 nm, a fim de observar a absorção dos materiais no espectro de luz visível, no qual há uma alta intensidade da radiação solar [5].

A Figura 4.1 mostra o espectro de absorção obtido na caracterização do filme do polímero PBTTPD. Nele é possível observar uma banda de absorção principal entre 400 e 700 nm. O pico máximo de absorção do material fica em torno de 570 nm, coincidindo com o que foi observado na literatura pertinente e atribuído às transições $\pi - \pi^*$ [44], [98], [99]. A região de absorção do polímero PBTTPD é similar à grande parte dos polímeros testados por diversos pesquisadores, como por exemplo, o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) [100]. Este último já foi amplamente estudado em misturas com o PC61BM, apresentando bons resultados de eficiência [13], [65], [88].

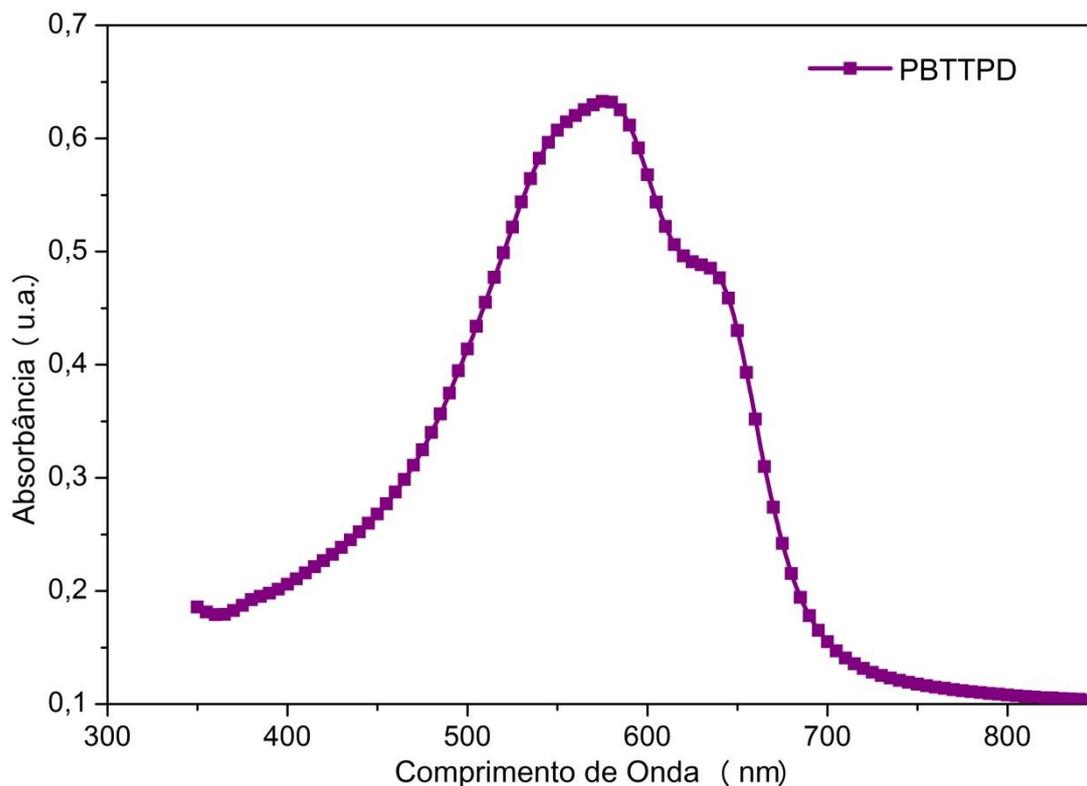


Figura 4.1 – Espectro de absorção do filme de PBTPD depositado a 1300 RPM durante 40 segundos com soluções de 5mg/mL.

Com ampla faixa de absorção, o espectro do filme de N2200 mostrado na Figura 4.2 revela duas grandes bandas distintas: uma entre 350 nm e 465 nm, com pico em 397 nm e a outra entre 477 nm e 850 nm com pico em máximo em 703 nm. Os valores estão em conformidade com o já foi relatado por outros pesquisadores que utilizaram o mesmo polímero. Em todos os estudos, os picos são atribuídos às transições $\pi - \pi^*$ e as poucas variações entre um trabalho e outro são atribuídas à formação de agregados do material e, também, pelos diferentes solventes que são utilizados para produzir as soluções [28], [31], [33], [101].

O N2200 já foi amplamente testado e é um dos polímeros aceitadores que apresentaram os melhores resultados de eficiência em células solares orgânicas [23]. Uma das principais explicações para o bom desempenho dos dispositivos é a boa absorção no espectro infravermelho, o que não é observado em materiais derivados do fulereno [8]. Diferente dos polímeros doadores, o espectro de absorção entre os polímeros aceitadores variam bastante de um material para o outro [8], [11]. Desse modo, a comparação entre materiais dessa mesma categoria é menos comum, pois a flexibilidade do espectro é um das principais vantagens dos materiais livres de fulereno.

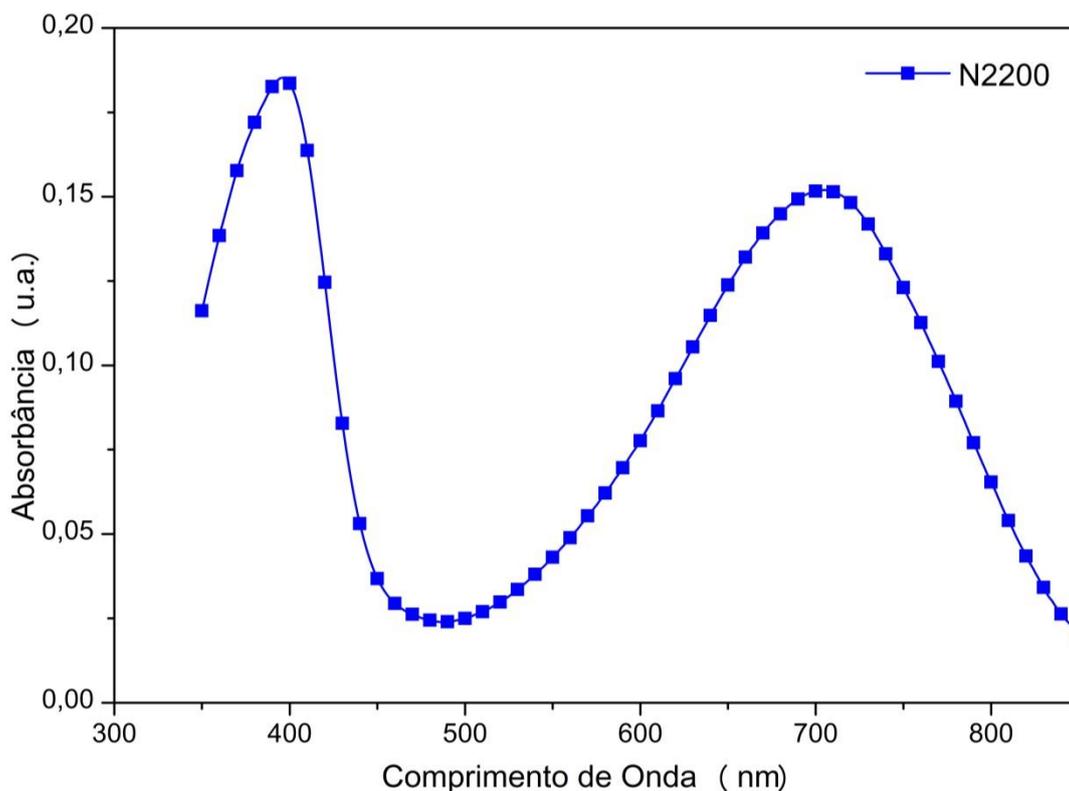


Figura 4.2 – Espectro de absorção do filme de N2200 depositado a 1300 RPM durante 40 segundos com soluções de 5 mg/mL.

A Figura 4.3 mostra o espectro de absorção obtido a partir da caracterização do filme de PBTPD/N2200 originado pela solução da mistura dos dois polímeros. Quando se observa os picos do filme de PBTPD na Figura 4.1 e os picos referentes ao N2200 na Figura 4.2, percebe-se que todos eles foram preservados no espectro referente ao filme da mistura. As bandas de absorção se complementaram, formando uma grande região que aproveita o máximo da luz solar no espectro visível, onde se concentra a maior intensidade de irradiação [5]. As principais bandas estão entre 350 – 450 nm e 465 – 800 nm. Adicionalmente, observa-se que a segunda banda de absorção referente ao polímero N2200 foi sobreposta pelo espectro do polímero PBTPD. Isso pode ser explicado pela proporção de cada um dos materiais na mistura, já que a quantidade do N2200 dentro da mistura é três vezes menor que a do PBTPD (proporção de 3:1 PBTPD:N2200).

Os resultados obtidos a partir das medidas de absorção do filme da mistura do PBTPD e N2200 justifica a utilização dos mesmos como camada ativa de uma célula solar orgânica. A partir destes resultados é possível afirmar que juntos eles cumprem uma das premissas de que as células solares orgânicas sem fulereno se apoiam: espectro de absorção contemplando todo espectro de irradiação solar, principalmente na região do visível e infravermelho próximo [23].

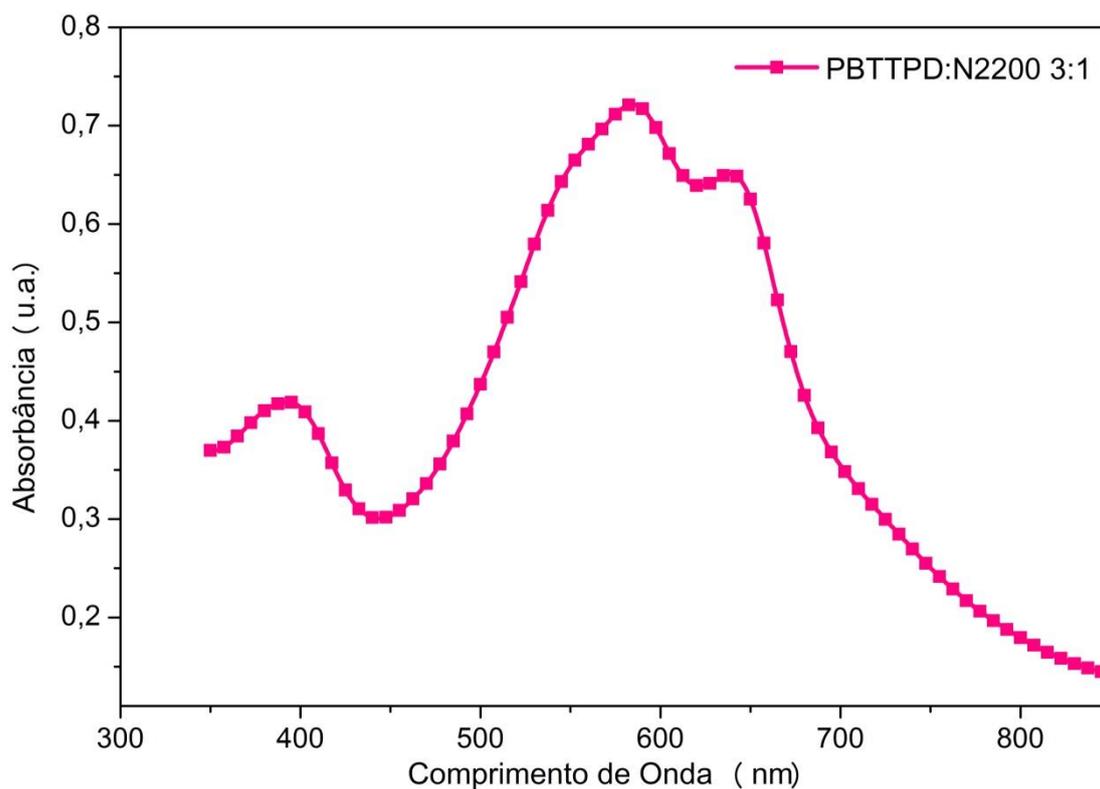


Figura 4.3 – Espectro de absorção do filme de PBTPD/N2200 (3:1) depositado a 1300 RPM durante 40 segundos com a solução de 11 mg/mL.

4.3 – MEDIDAS DE FOTOLUMINESCÊNCIA

A observação da emissão de polímeros usados em células solares orgânicas de heterojunção de volume é essencial para comprovar a compatibilidade entre os materiais [9], [15], [17]. Quando misturados, é desejável que a emissão proveniente do filme formado pelos dois polímeros seja reduzida. Neste caso, tem-se a supressão da fotoluminescência, que é um grande indicativo de que os materiais têm boa afinidade. O fato de não emitir os fótons que foram absorvidos indica que de alguma forma essa energia está sendo transformada em outro tipo de energia dentro do filme [8], [15]. Por este motivo é importante observar o comportamento da emissão dos polímeros isoladamente e também em conjunto. As soluções utilizadas para deposição dos filmes usado na caracterização da fotoluminescência foram citadas na seção 4.3 e as espessuras dos filmes foram as descritas na Tabela 4.1 Assim como nas medidas de absorção, apenas o filme FLM11MG foi usado para essa caracterização. Dessa forma, foi possível fazer uma análise qualitativa da emissão observada.

Para o filme de PBTPD, foi feita a excitação no pico em 570 nm e a emissão foi monitorada entre 655 nm e 900 nm e o resultado pode ser visto na Figura 4.4. A emissão do N2200 foi monitorada entre 750 nm e 900 nm e o resultado das medidas pode ser visto na Figura 4.5. Apesar de ter dois picos de absorção proeminentes, a excitação foi realizada apenas no pico máximo da segunda banda de absorção, em 700nm.

Conforme é possível observar na Figura 4.4, o filme do polímero PBTPD possui um espectro de emissão com pico máximo em aproximadamente 699 nm. Já no filme de N2200, com espectro de emissão apresentado na Figura 4.5, o pico de emissão surge em torno de 800 nm. Qualitativamente, considerando que os dois filmes têm aproximadamente a mesma espessura, o filme de PBTPD apresenta intensidade de emissão maior que o do N2200, indicando que deve ocorrer uma grande geração de éxcitons e maior recombinação no filme do polímero doador. Esse é um dos motivos pelos quais o polímero doador tem função importante em misturas BHJ, já que geralmente a grande maioria dos materiais possui absorção na região do espectro visível com maior intensidade de radiação, o que consequentemente gera mais portadores de carga [9], [15].

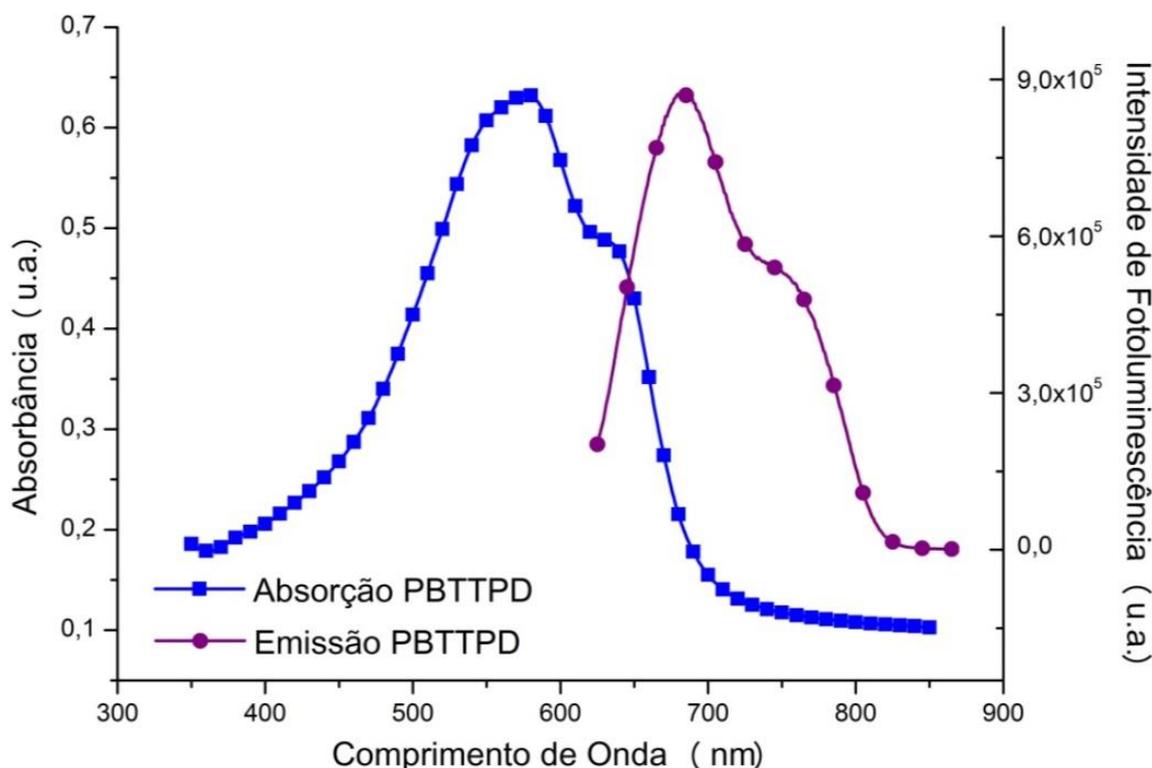


Figura 4.4 – Espectro de absorção (linha azul com quadrados) e emissão (linha roxa com círculos) do filme de PBTPD depositado a 1300 RPM durante 40 segundos com a solução de 5 mg/mL. A excitação o filme foi em 570 nm.

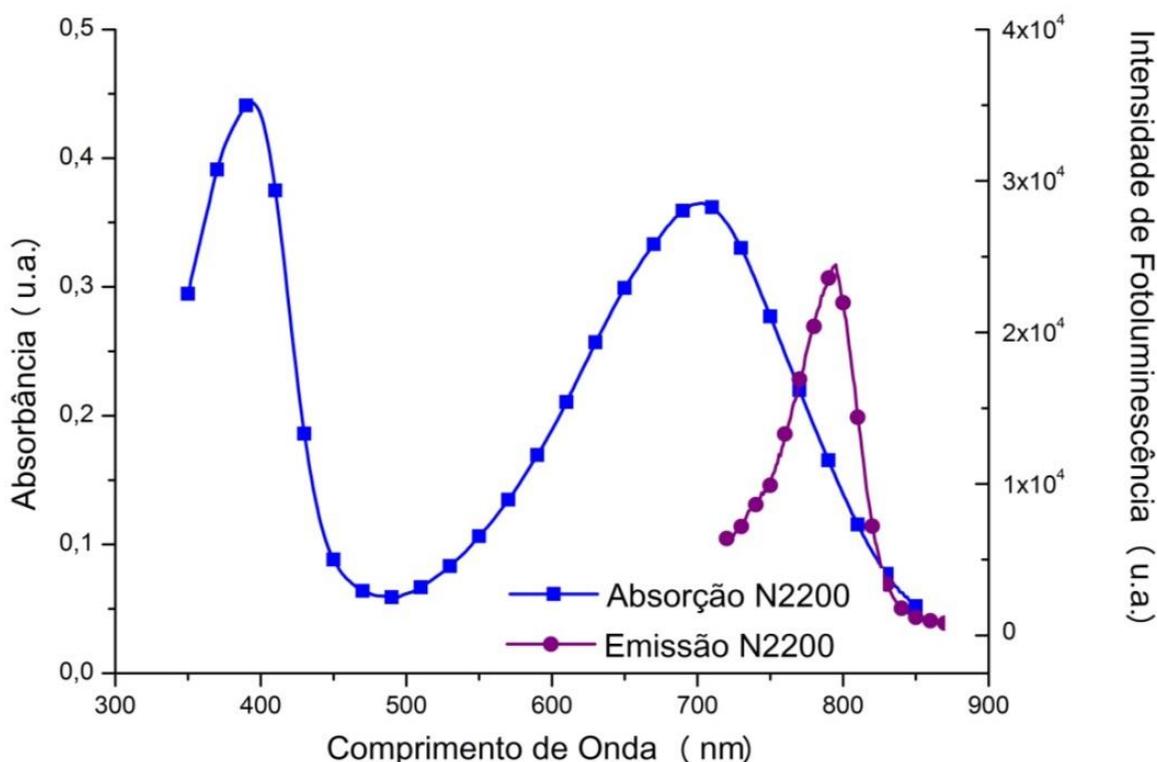


Figura 4.5 – Espectro de absorção (linha azul com quadrados) e emissão (linha roxa com círculos) do filme de N2200 depositado a 1300 RPM durante 40 segundos com a solução de 5 mg/mL. A excitação o filme foi em 700 nm.

A Figura 4.6 mostra a emissão do filme de PBTPD juntamente com a emissão do filme da mistura de PBTPD/N2200 (FLM11MG aquecido a 100 °C e sem tratamento térmico). Em todos esses filmes a excitação foi em 570 nm e o monitoramento da emissão foi entre os comprimentos de onda de 655 nm e 900 nm. Como é possível notar, houve uma redução significativa da emissão do filme da mistura em comparação com o filme do PBTPD sozinho – cerca de 70%. Isso indica a supressão da fotoluminescência presente no filme da mistura. Trata-se de um comportamento importante, visto que comprova a afinidade dos materiais para aplicação com camada ativa em células solares orgânicas. Quando é feita a comparação entre os filmes das mistura com e sem tratamento térmico, observa-se uma pequena redução intensidade da fotoluminescência para o filme aquecido a 100 °C. Essa pequena redução pode ser atribuída à eliminação de quaisquer resíduos entre a interface dos possíveis domínios de PBTPD e N2200 no filme FLM11MG [15], [68].

A análise de fotoluminescência também permitiu observar uma característica importante da blenda dos dois polímeros: o filme de PBTPD emite no intervalo de comprimento de onda no qual ocorre a segunda faixa de absorção do filme de N2200, entre os comprimentos de onda 465 e 800 nm. Desta forma, além da absorção pela energia solar,

o filme de N2200 poderá absorver os fótons emitidos pela recombinação de alguns éxcitons do PBTTTPD e contribuir ativamente para a fotocorrente. Este fenômeno é difícil de ser quantizado, porém, através da análise dos espectros pode-se deduzir que essa energia pode ser aproveitada.

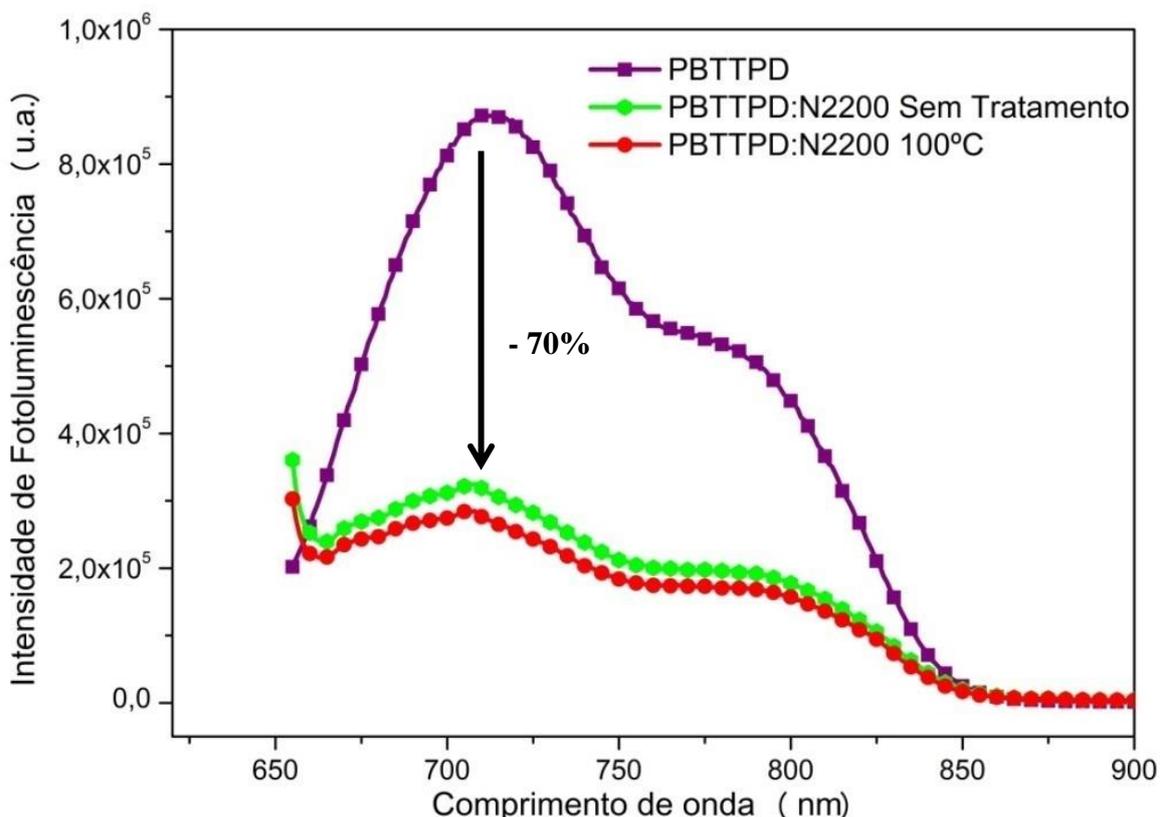


Figura 4.6 – Espectros de emissão do filme de PBTTTPD sozinho (linha roxa com quadrados), emissão do filme de PBTTTPD/N2200 (3:1) sem tratamento térmico (linha verde com círculos) e emissão do filme de PBTTTPD/N2200 (3:1) com tratamento térmico a 100 °C (linha vermelha com círculos). Todos os filmes foram depositados a 1300 RPM durante 40 segundos e foram excitados em 570 nm.

4.4 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

O controle da morfologia da camada ativa de uma célula solar orgânica feita com heterojunção de volume é um dos pontos mais importantes para se conseguir efeito fotovoltaico e diferentes trabalhos relatam diferentes morfologias ideais para o correto funcionamento do dispositivo [15]. Para que os portadores de carga gerados pela absorção da luz sejam eficientemente extraídos, a morfologia do filme BHJ deve apresentar uma rede interpenetrante – ou caminhos de percolação – com fragmentos dos materiais doador e aceitador, e que o tamanho destes fragmentos esteja entre 10 nm e 20 nm [15]. Algumas pesquisas sobre BHJs reforçam que o surgimento de separação de fase nos filmes das

misturas é necessário para que haja um transporte e transferência de carga de maneira eficiente em células solares orgânicas [12], [15]. Entretanto, em muitos outros trabalhos a conclusão é de que essa característica não é essencial para que se obtenha um efeito fotovoltaico [28]. Isso ocorre pela diversidade de materiais potencialmente aplicáveis em camada ativa e as respectivas características de cada um deles. Alterações na morfologia se dão por diversos fatores como recozimento, tipo de solvente, uso de aditivos, exposição ao ar e umidade, efeito das cadeias dos polímeros, dentre outros [9], [12], [15], [18], [78]–[80]. Apesar de modificar a morfologia e contribuir para a eficiência do dispositivo, a inserção de aditivos dificulta significativamente a estabilidade da célula solar [15], [102], [103]. Além da camada ativa, os eletrodos e as camadas interfaciais também possuem mobilidade, podendo se difundir dentro da estrutura da célula solar, resultando na instabilidade do dispositivo [15]. A água, um fator de degradação externo importante, pode se difundir pelos filmes através de espaços vazios, o que diminui a vida útil do dispositivo [15], [17], [104]. Essa difusão de eletrodos e camadas interfaciais altera os níveis de energia das camadas interfaciais, além de causar aprisionamento e recombinação de portadores de carga [15], [60].

Foram feitas varreduras em diversas áreas em cada um dos filmes analisados e a morfologia se comportou de maneira similar em todas as imagens obtidas para cada amostra. No entanto, apenas uma imagem foi escolhida para apresentar os resultados de cada uma das amostras. As imagens exibidas nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 mostram a morfologia e a fase resultante dos filmes FLM9MG, FLM11MG e FLM13MG, respectivamente. Nas três figuras, as imagens identificadas com (a) e (c) representam os filmes que não receberam o tratamento térmico a 100 °C. Já as imagens identificadas com (b) e (d) correspondem aos filmes que passaram pelo tratamento térmico a 100 °C na estufa a vácuo. Nas imagens de morfologia das Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 é possível observar o aparecimento de glóbulos, sendo que a principal diferença entre elas é o tamanho e frequência de aparecimento dos mesmos. A área máxima que foi mensurada corresponde à interface que entra em contato direto com o eletrodo traseiro, que é composto pela ETL e o metal. Essa área é importante, pois nela ocorre a coleta dos portadores de carga negativos.

A Figura 4.7 exhibe os resultados referentes ao filme FLM9MG. Como mencionado, foi observado o aparecimento de glóbulos por toda área de varredura. A rugosidade quadrática média (RMS) observada na Figura 4.7(a), referente ao filme sem tratamento térmico foi de 40,3 nm e a área máxima de superfície observada foi de 101,9 μm^2 . Já na Figura 4.7(b), que exhibe o resultado do filme FLM9MG submetido ao recozimento de 100

°C, a rugosidade quadrática média observada foi de 47,1 nm e a área máxima de superfície foi de 102,6 μm^2 . A pequena diferença entre os valores de rugosidade e área máxima pode ser explicada pelo efeito da temperatura, variação que já foi observada em outros estudos e que é atribuída ao rearranjo de cadeias e eliminação de impurezas [12], [15], [60]. Nas imagens de fase, vistas nas Figuras 4.7(c) e 4.7(d), o efeito da temperatura é mais perceptível, uma vez que é possível identificar melhor os limites formados entre os glóbulos, que possuem vales ou áreas mais escuras entre eles.

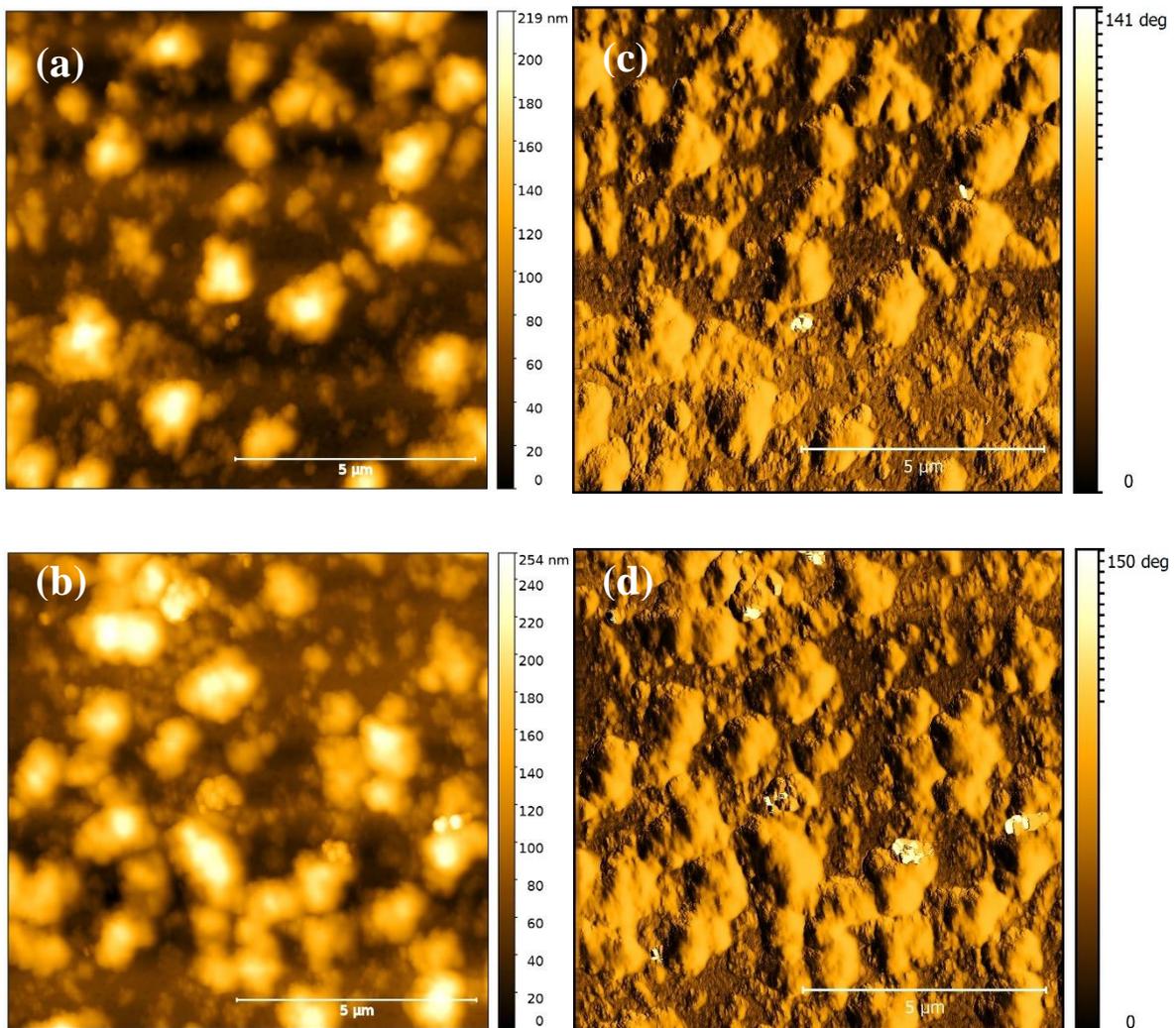


Figura 4.7 – Imagens 10 μm x 10 μm de microscopia de força atômica dos filmes de PBTPD/N2200 depositados com a solução de concentração 9 mg/mL. As imagens (a) e (b) exibem a morfologia dos filmes. As figuras (c) e (d) exibem a imagens de fase. Em (a) e (c) os filmes não receberam nenhum tipo de tratamento. Em (b) e (d) os filmes foram submetidos ao tratamento térmico a 100 °C.

A Figura 4.8 exibe os resultados referentes dos filmes FLM11MG. Da mesma maneira que na Figura 4.7, foi observado o aparecimento de glóbulos de diversos tamanhos

por toda área varrida. A rugosidade quadrática média observada na Figura 4.8(a), referente ao filme FLM11MG sem tratamento térmico, foi de 49,9 nm e a área máxima de superfície observada foi de 103,9 μm^2 . Já na Figura 4.8(b), que exibe o resultado do filme FLM11MG submetido ao aquecimento de 100 °C, a rugosidade quadrática média observada foi de 52,9 nm e a área máxima de superfície foi de 104,2 μm^2 . Diferente da fase observadas nos filmes FLM9MG (Figura 4.7), as imagens dos filmes FLM11MG mostrados na Figura 4.8(c) e 4.8(d) não apresentaram nenhum espaço escuro entre os glóbulos, e aparentemente essas estruturas se sobrepõem formando grandes agregados. Diante disso, sugere-se que esses glóbulos sobrepostos podem favorecer a transferência de carga entre os dois polímeros da mistura, pois há uma interface entre eles que é similar à heterojunção exemplificada na Figura 2.15(d).

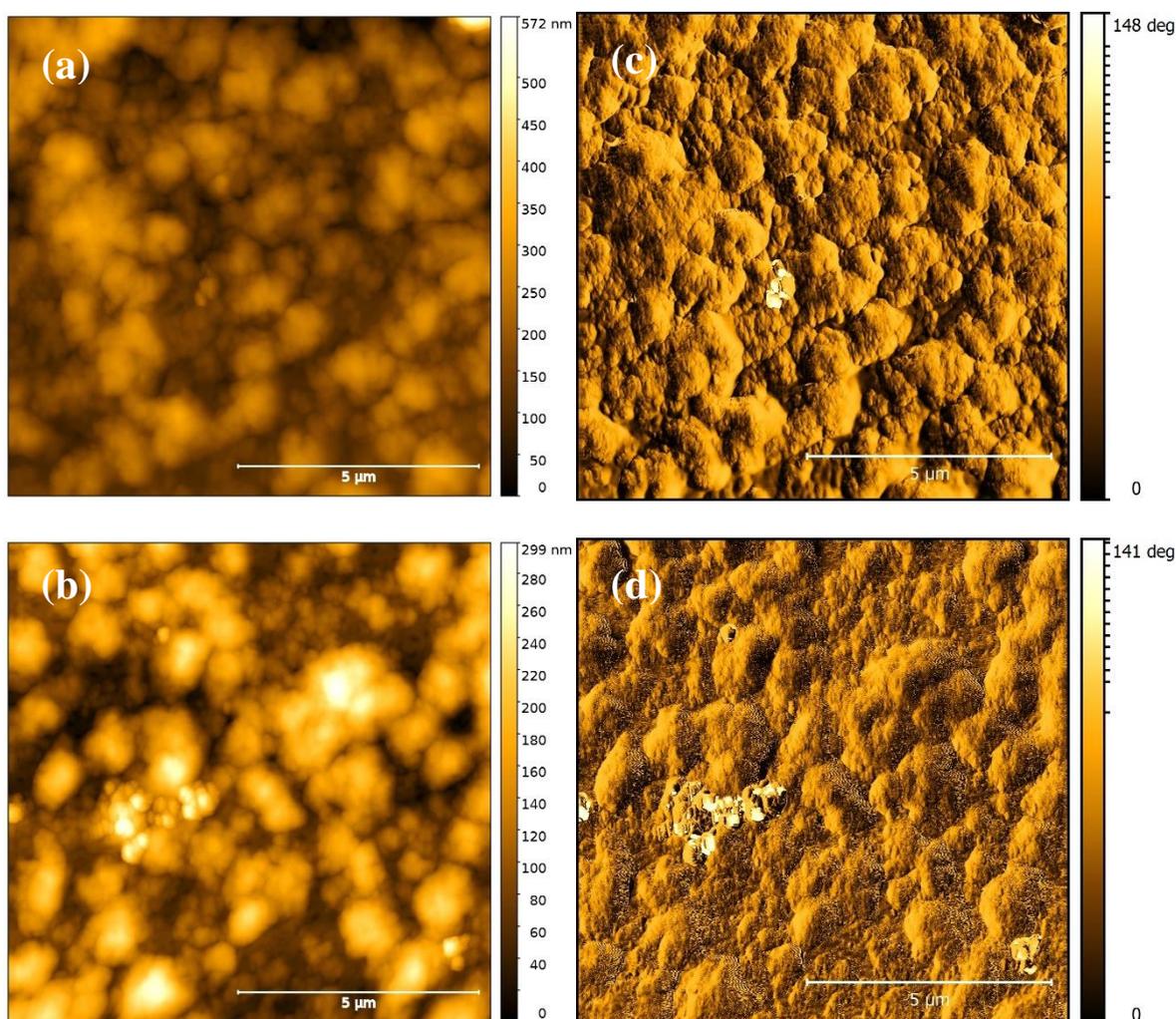


Figura 4.8 – Imagens 10 μm x 10 μm de microscopia de força atômica dos filmes de PBTPD/N2200 depositados com a solução de concentração 11 mg/mL. As imagens (a) e (b) exibem a morfologia dos filmes. As figuras (c) e (d) exibem a imagens de fase. Em (a) e (c) os filmes não receberam nenhum tipo de tratamento. Em (b) e (d) os filmes foram submetidos ao tratamento térmico a 100 °C.

Por fim, a Figura 4.9 exibe os resultados dos filmes FLM13MG. Assim como nos resultados dos filmes FLM9MG e FLM11MG, houve o surgimento dos glóbulos em toda região investigada. A RMS observada na Figura 4.9(a), referente ao filme FLM13MG sem tratamento térmico, foi de 54,0 nm e a área máxima de superfície observada foi de 105,9 μm^2 . Já na Figura 4.9, que exibe o resultado do filme FLM13MG submetido ao tratamento a 100 °C, a rugosidade quadrática média observada foi de 57,9 nm e a área máxima de superfície foi de 105,3 μm^2 . As imagens de morfologia e fase dos filmes FLM13MG (Figura 4.9) foram ligeiramente similares às dos filmes FLM11MG (Figura 4.8).

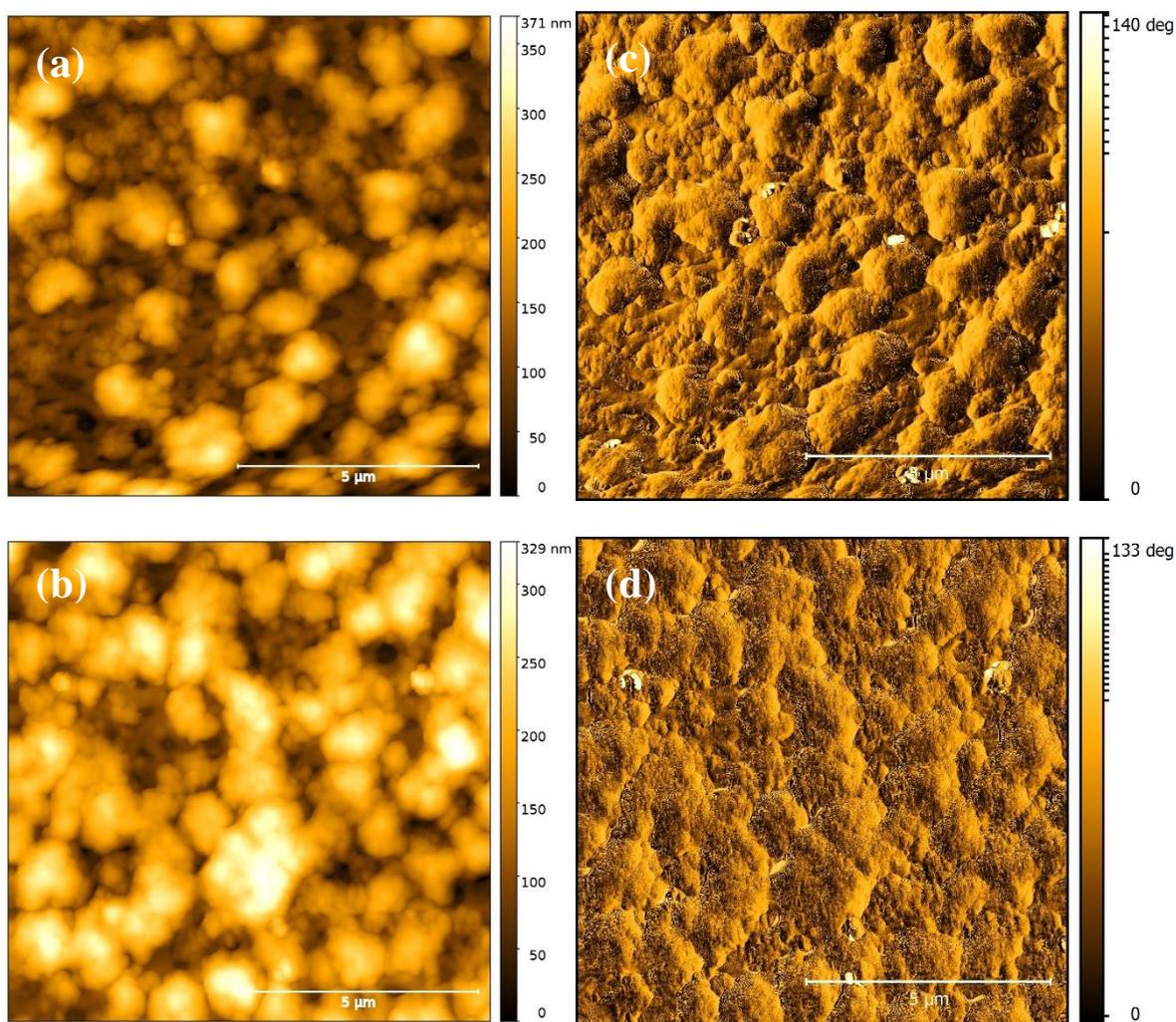


Figura 4.9 – Imagens 10 μm x 10 μm de microscopia de força atômica dos filmes de PBTPD/N2200 depositados com a solução de concentração 13 mg/mL. As imagens (a) e (b) exibem a morfologia dos filmes. As figuras (c) e (d) exibem a imagens de fase. Em (a) e (c) os filmes não receberam nenhum tipo de tratamento. Em (b) e (d) os filmes foram submetidos ao tratamento térmico a 100 °C.

Na caracterização morfológica foi observado um incremento nos valores de rugosidade, que pode ser explicado, dentre outros fatores, pelo aumento da concentração

da solução usada para deposição dos filmes e pelo aumento da temperatura. Tal comportamento é observado por outros pesquisadores que realizaram estudos sobre morfologia de filmes poliméricos [9], [12], [15], [31], [105]. A partir dos resultados, foi possível perceber que houve um pequeno aumento da área máxima quando a concentração e a temperatura foram incrementadas, o que aumenta a superfície de contato com o eletrodo e pode aumentar a quantidade de portadores coletados.

É possível concluir que as amostras produzidas neste trabalho apresentam filmes homogêneos e sem uma separação de fase muito bem definida – que não foi observada nas imagens obtidas. Desta maneira, na mistura entre os polímeros PBTPD e N2200, é sugerido que filme possui uma boa miscibilidade por não ter sido observado nenhum contraste significativo nas imagens de fase. No entanto, houve o aparecimento de glóbulos juntamente com os agregados que podem contribuir na transferência de carga na camada ativa. Os limites dos glóbulos apareceram de maneira bem definida nas imagens de fase. Embora não tenha ocorrido o aparecimento dos caminhos de percolação nas imagens de fase, se trata de um resultado satisfatório. Estudos revelam que a separação de fase deve aparecer em misturas contendo fulereno, porém em estudos com aceitadores poliméricos tal característica não é necessariamente obrigatória para o bom desempenho de uma célula solar orgânica [9], [12], [15], [89]. Além disso, as imagens de AFM revelaram uma morfologia uniforme e regular que pode ser considerada reproduzível, o que atende uma das premissas básicas para a produção em larga escala de dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

4.5 – CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

A caracterização elétrica foi realizada nos dispositivos DPS9MG, DPS11MG e DPS13MG. Dois tipos de dispositivos foram testados: um sem tratamento térmico na camada ativa e outro com aquecimento de 100 °C aplicado na camada. Este tipo de tratamento é amplamente aplicado em células solares orgânicas para verificar os efeitos sobre a eficiência do dispositivo, e a temperatura de 100 °C é comumente escolhida por ser suficiente para eliminar água do filme e também promover o rearranjo das cadeias dos polímeros sem proporcionar a degradação dos mesmos [9], [12], [15], [66]. As Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 apresentam as curvas características dos dispositivos DPS9MG, DPS11MG e DPS13MG, respectivamente.

A Figura 4.10 apresenta as curvas JxV sob iluminação AM 1.5 dos dispositivos DPS9MG que apresentaram os melhores valores de PCE, J_{SC} e V_{OC} dentre os dispositivos presentes no substrato. A curva roxa com círculos representa o dispositivo sem tratamento térmico e a azul com quadrados representa os que receberam o tratamento de 100 °C. A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros referentes às curvas características (J-V) da Figura 4.10. Com o tratamento térmico, houve uma ligeira melhoria na eficiência, que pode ser explicada principalmente pelo rearranjo de cadeias. Esse fenômeno contribui para o aumento da cristalinidade, que favorece a transferência de cargas e conseqüentemente acarreta no aumento da fotocorrente. Além disso, a melhor J_{SC} do dispositivo com tratamento pode estar diretamente relacionada com a diminuição da R_s , que impacta diretamente na mobilidade das cargas.

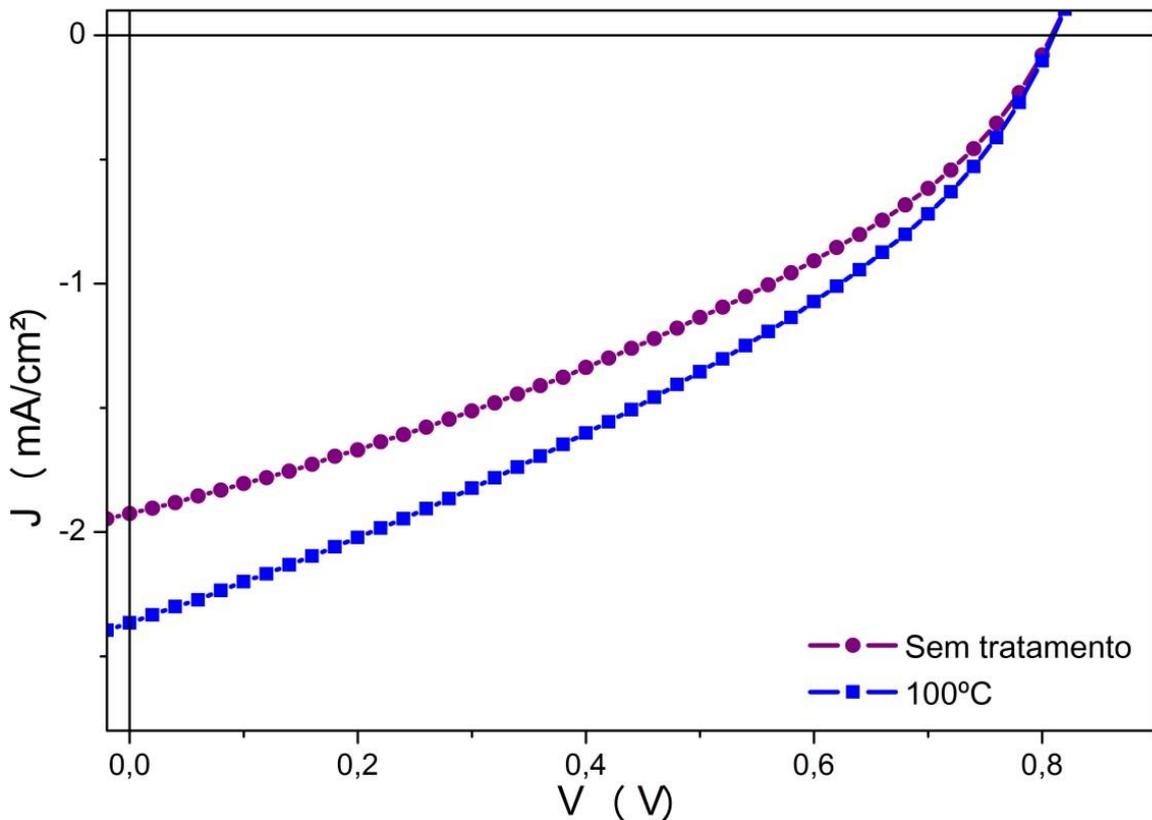


Figura 4.10 – Curvas características JxV sob condições de iluminação AM 1.5 dos dispositivos feitos com a solução de 9 mg/mL. A linha azul com quadrados representa a resposta dos dispositivos que receberam tratamento térmico a 100 °C e a linha roxa com círculos os que não receberam nenhum tipo de tratamento.

Tabela 4.2 – Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos PBTTPD/N2200 3:1 feitos com solução de 9 mg/mL testados sob condições de iluminação AM 1.5.

Dispositivo	Área ativa (cm ²)	J_{sc} (mA . cm ⁻²)	V_{oc} (V)	R_s (Ω.cm ²)	R_{sh} (Ω.cm ²)	FF(%)	η (%)
Sem tratamento	0,012	1,91	0,79	137,8	915,9	37,6	0,6
Tratamento 100 °C	0,010	2,35	0,80	104,6	658,5	35,7	0,7

A Figura 4.11 apresenta as curvas JxV sob iluminação AM 1.5 dos dispositivos DPS11MG que apresentaram os melhores valores de PCE, J_{SC} e V_{OC} dentre os dispositivos presentes no substrato. A curva roxa com círculos representa o dispositivo sem tratamento térmico e a azul com quadrados representa os que receberam o tratamento de 100 °C. A Tabela 4.3 apresenta os parâmetros referentes às curvas características (J-V) da Figura 4.11. Neste conjunto de amostras está o dispositivo que apresentou o maior valor de eficiência de conversão de potência deste trabalho. O dispositivo DPS11MG com tratamento térmico obteve valor de eficiência de 1,4% com densidade de corrente de 5,10 mA/cm², tensão de circuito aberto de 0,85 volts e fator de preenchimento de 32,2 %. Embora não tenha apresentado um valor fator de preenchimento elevado, o alto valor da densidade de corrente indica que há uma grande geração de cargas, devendo ser melhorado apenas o transporte desses portadores até os eletrodos do dispositivo. Os dispositivos DPS11MG apresentaram o mesmo comportamento dos dispositivos DPS9MG quando foi aplicada a temperatura, ou seja, os parâmetros fotovoltaicos foram incrementados com o tratamento térmico. Deste modo, a melhora também é atribuída ao possível aumento da regularidade do filme e à diminuição da resistência em série.

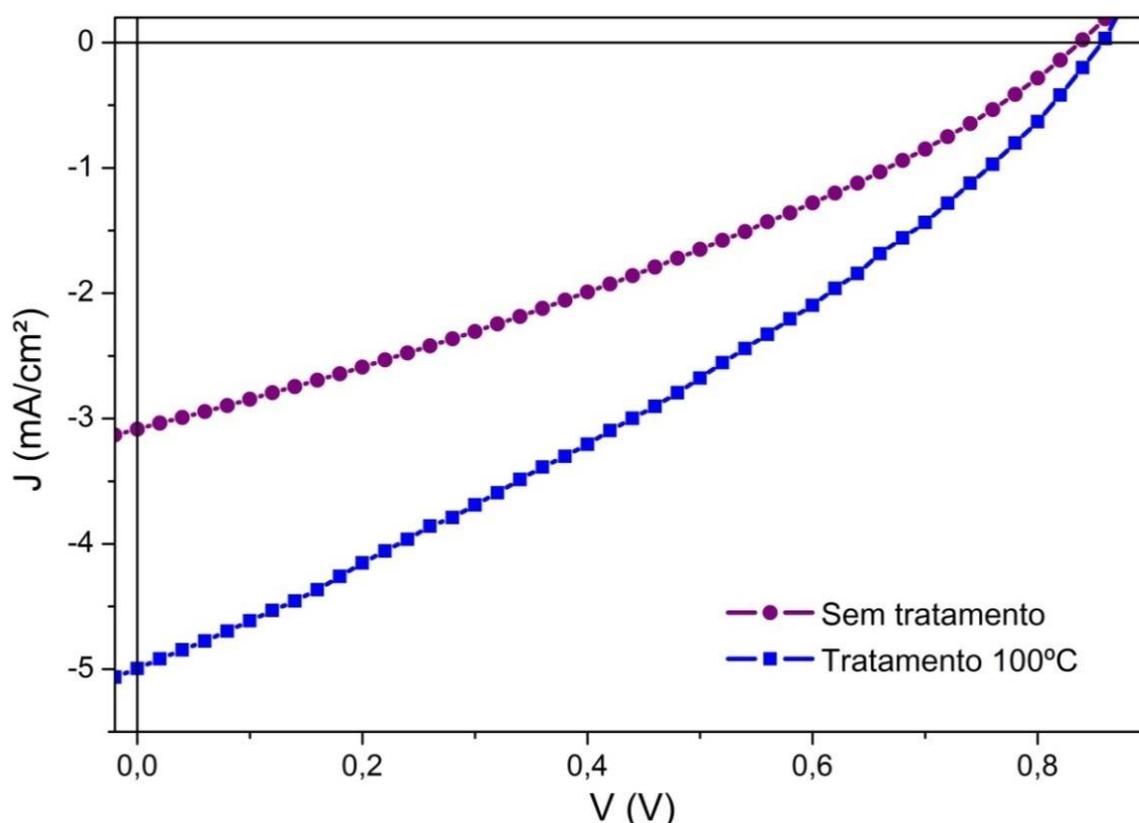


Figura 4.11 – Curvas características JxV sob condições de iluminação AM 1.5 dos dispositivos feitos com a solução de 11 mg/mL. A linha azul com quadrados representa a resposta dos dispositivos que receberam tratamento térmico a 100 °C e a linha roxa com círculos os que não receberam nenhum tipo de tratamento.

Tabela 4.3 – Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos PBTTPD/N2200 3:1 feitos com solução de 11 mg/mL testados sob condições de iluminação AM 1.5.

Dispositivo	Área ativa (cm ²)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	V _{oc} (V)	R _s (Ω.cm ²)	R _{sh} (Ω.cm ²)	FF(%)	η (%)
Sem tratamento	0,011	3,11	0,84	112,6	437,5	32,3	0,8
Tratamento 100 °C	0,009	5,10	0,85	101,7	360,7	32,2	1,4

Por último, a Figura 4.12 apresenta as curvas JxV sob iluminação AM 1.5 dos dispositivos DPS13MG que apresentaram os melhores valores de PCE, J_{sc} e V_{oc} dentre os dispositivos presentes no substrato. A curva roxa com círculos representa o dispositivo sem tratamento térmico e a azul com quadrados representa os que receberam o tratamento de 100 °C. A Tabela 4.4 apresenta os parâmetros referentes às curvas características (J-V) da Figura 4.12. O segundo melhor dispositivo deste trabalho, o DPS13MG com tratamento térmico a 100 °C, surgiu nesse conjunto de amostras, com valor de eficiência de 1,0%, densidade de corrente de 3,75 mA/cm², tensão de circuito aberto de 0,86 volts e fator de preenchimento de 31,1 %. As curvas dos dispositivos DPS13MG foram as que apresentaram maior divergência entre si, o que sugere uma maior dificuldade de manter um padrão de uniformidade para a morfologia resultante da deposição da solução com concentração de 13 mg/mL.

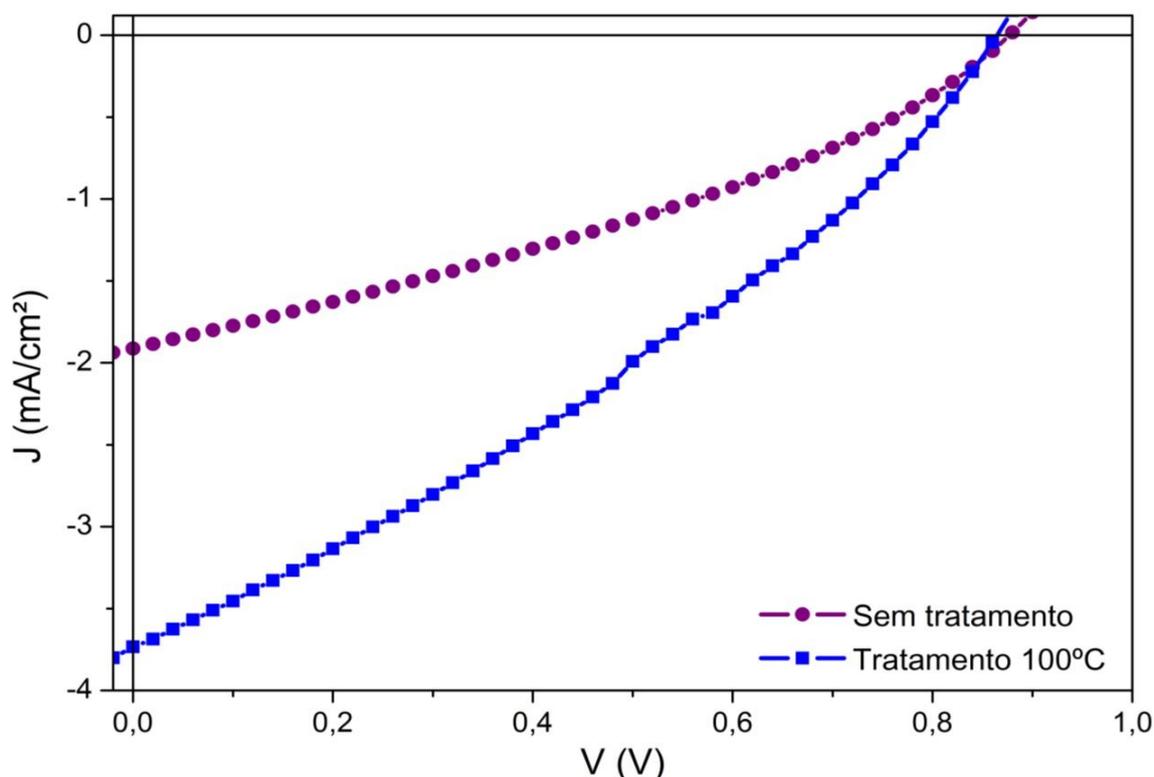


Figura 4.12 – Curvas características JxV sob condições de iluminação AM 1.5 dos dispositivos feitos com a solução de 13 mg/mL. A linha azul com quadrados representa a resposta dos dispositivos que receberam tratamento térmico a 100 °C e a linha roxa com círculos os que não receberam nenhum tipo de tratamento.

Tabela 4.4 – Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos PBTTPD/N2200 3:1 feitos com solução de 13 mg/mL testados sob condições de iluminação AM 1.5.

Dispositivo	Área ativa (cm ²)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	V _{oc} (V)	R _s (Ω.cm ²)	R _{sh} (Ω.cm ²)	FF(%)	η (%)
Sem tratamento	0,011	1,91	0,88	172,2	766,7	33,8	0,6
Tratamento 100 °C	0,016	3,75	0,86	103,7	358,7	31,1	1,0

A Tabela 4.5 agrupa e compara os valores dos dispositivos DPS9MG, DPS11MG e DPS13MG sem tratamento térmico e com tratamento a 100 °C. De maneira geral, os dispositivos sem tratamento térmico tiveram um comportamento similar em termos de eficiência. No entanto, quando se compara os valores da resistência em série entre os dispositivos de diferentes concentrações, nota-se que o menor valor, de 101,7 Ω.cm², ocorre no dispositivo DPS11MG que recebeu tratamento a 100 °C. O maior valor observado, de 172,2 Ω.cm², foi o do DPS13MG. Este fenômeno pode ser explicado pela espessura menor deste filme e provavelmente devido à distância menor entre as interfaces do material doador e aceitador [12], [15]. Com isso, o fator de preenchimento do referido dispositivo foi ligeiramente superior ao dos outros e, conseqüentemente, a curva característica ficou mais próxima da curva ideal. Já os resultados de resistência de *shunt* foram relativamente altos, indicando que há muito efeito de recombinação nas interfaces das camadas [15], [17], [68]. Neste caso, o maior valor, de 915,9 Ω.cm², foi observado no dispositivo DPS9MG sem tratamento térmico. O menor valor de R_{sh}, de 358,7 Ω.cm², foi observado no dispositivo DSP13MG com tratamento a 100 °C. Ao observar a Tabela 4.5, é possível notar que nos dispositivos que foram submetidos ao tratamento térmico de 100 °C que os valores de eficiência foram mais elevados. Essa característica é resultado da eliminação de possíveis resíduos entre as interfaces dos dois materiais e do rearranjo dos polímeros, resultando em uma possível maior cristalinidade [15], [68]. Os valores de tensão de circuito aberto variaram, porém se mantiveram na casa dos 0,8 volts, que é considerado alto quando comparados com o V_{oc} em células contendo fulereno [9], [11].

Tabela 4.5 – Comparação entre os parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos PBTTPD/N2200 testados sob condições de iluminação AM 1.5.

Dispositivo	Área ativa (cm ²)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	V _{oc} (V)	R _s (Ω.cm ²)	R _{sh} (Ω.cm ²)	FF(%)	η (%)
Sem tratamento							
DPS9MG	0,012	1,91	0,79	137,8	915,9	37,6	0,6
DPS11MG	0,011	3,11	0,84	112,6	437,5	32,3	0,8
DPS13MG	0,011	1,91	0,88	172,2	766,7	33,8	0,6
Tratamento 100 °C							
DPS9MG	0,010	2,35	0,80	104,6	658,5	35,7	0,7
DPS11MG	0,009	5,10	0,85	101,7	360,7	32,2	1,4
DPS13MG	0,016	3,75	0,86	103,7	358,7	31,1	1,0

4.6 – EFICIÊNCIA QUÂNTICA EXTERNA (EQE)

A eficiência quântica externa é uma caracterização essencial para observar tanto qualitativamente quanto quantitativamente as contribuições da absorção da luz solar para a fotocorrente que surge no dispositivo [9], [66], [106]. Esta análise permitiu observar, juntamente com o espectro de absorção dos filmes, em quais comprimentos de onda há maior contribuição dos materiais para a fotocorrente. Com foi produzido mais de um dispositivo em cada substrato, apenas os que apresentaram os maiores valores I_{SC} e V_{OC} foram submetido à caracterização de EQE.

As Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 exibem o espectro EQE dos dispositivos DPS9MG, DPS11MG e DPS13MG, respectivamente. Nas três figuras, a linha vermelha com quadrados representa o resultado dos dispositivos que receberam tratamento a 100 °C e a linha azul com círculos os que não passaram por nenhum tratamento térmico. Inicialmente foi possível perceber que para todos os dispositivos os melhores resultados em termos de contribuição da absorção para a fotocorrente foram obtidos para os dispositivos que receberam o tratamento térmico.

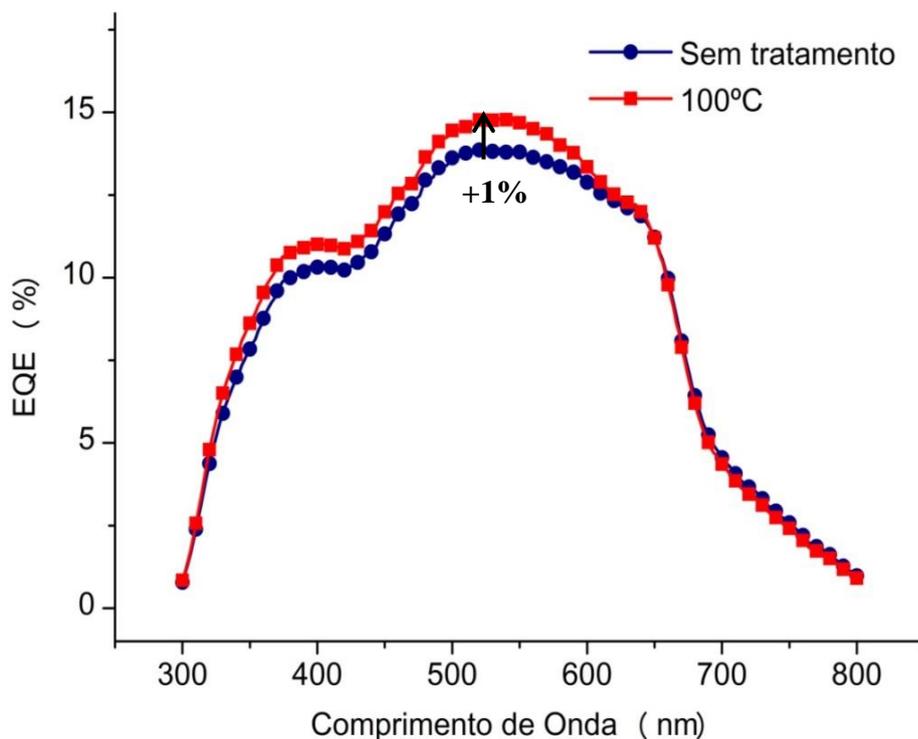


Figura 4.13 – Eficiência quântica externa (EQE) dos dispositivos feitos com a solução de 9 mg/mL. A linha vermelha com quadrados representa a resposta dos dispositivos que receberam tratamento térmico a 100 °C e a linha azul com círculos os que não receberam nenhum tipo de tratamento.

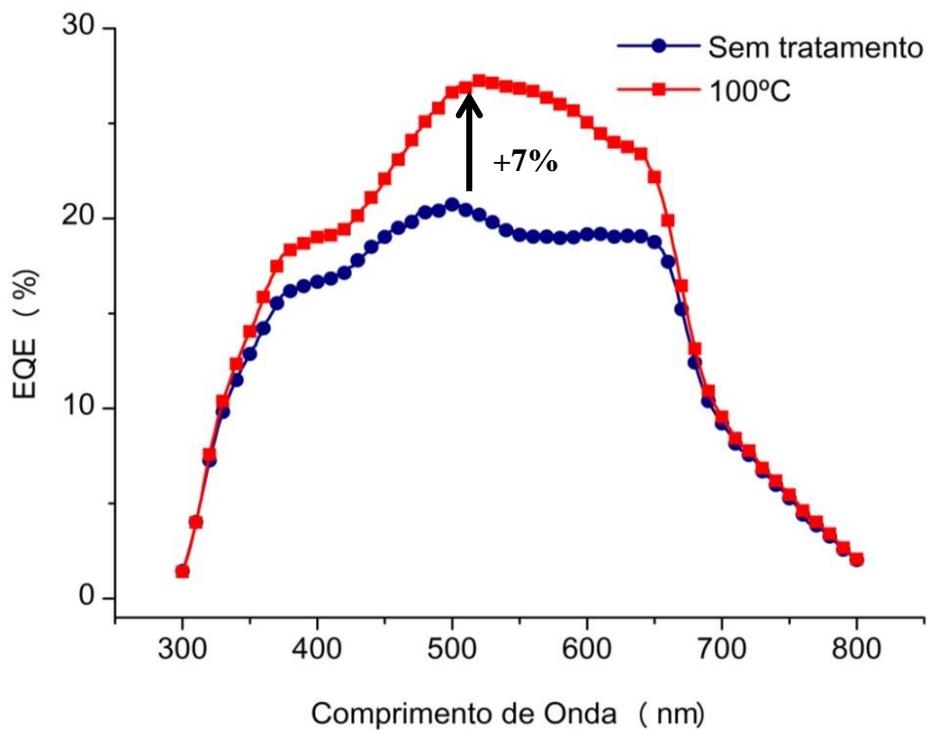


Figura 4.14 – Eficiência quântica externa (EQE) dos dispositivos feitos com a solução de 11 mg/mL. A linha vermelha com quadrados representa a resposta dos dispositivos que receberam tratamento térmico a 100 °C e a linha azul com círculos os que não receberam nenhum tipo de tratamento.

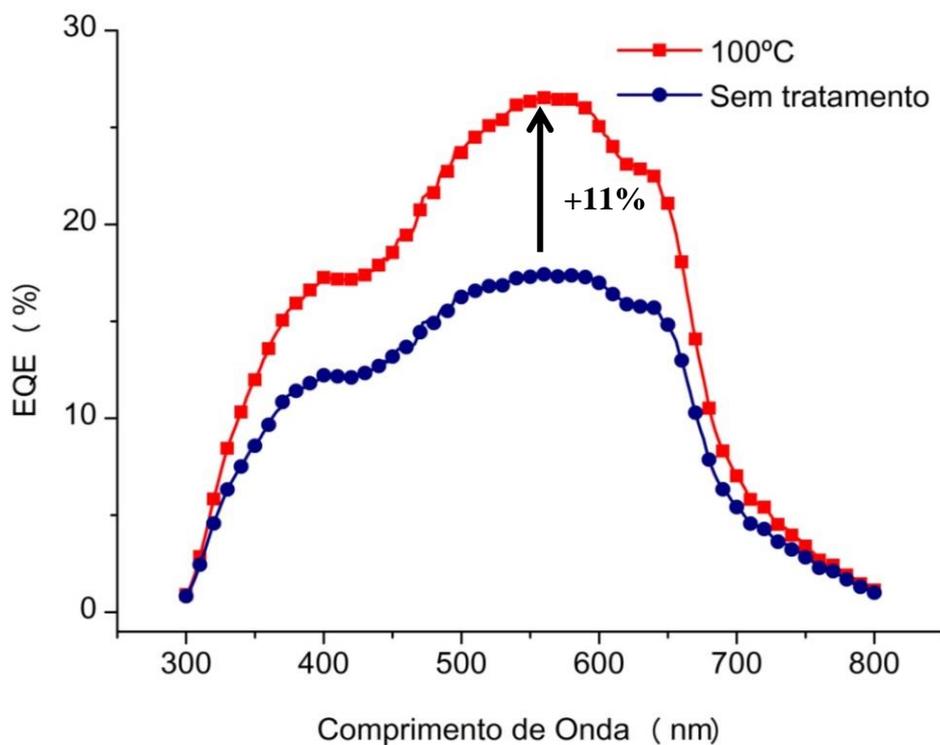


Figura 4.15 – Eficiência quântica externa (EQE) dos dispositivos feitos com a solução de 13 mg/mL. A linha vermelha com quadrados representa a resposta dos dispositivos que receberam tratamento térmico a 100 °C e a linha azul com círculos os que não receberam nenhum tipo de tratamento.

Nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 é possível notar que a contribuição da absorção para fotocorrente foi maior nos dispositivos DPS9MG, DPS11MG e DPS13MG que passaram pelo tratamento térmico. Porém, nos dispositivos DPS9MG, a diferença entre as amostras aquecidas a 100 °C e as sem tratamento foi a menos acentuada. Nos dispositivos DPS9MG, a diferença entre os espectros EQE mostrados na Figura 4.13 das amostras sem aquecimento e das que receberam o tratamento a 100 °C foi de aproximadamente 1% no pico próximo de 510nm. Já nos dispositivos DPS11MG, com espectros exibidos na Figura 4.14, o aumento da intensidade no pico em torno de 500 nm foi de 7%. O resultado dos dispositivos DPS13MG mostrados na Figura 4.15 apresentou a maior diferença entre as amostras tratadas a 100 °C e as que não foram aquecidas, com um a diferença de aproximadamente 11% no pico próximo a 550 nm.

Em todos os resultados exibidos nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 a região de maior contribuição da absorção para a fotocorrente está compreendida entre os comprimentos de onda de 300 a 700 nm, onde se concentram as bandas de absorção do polímero PBTPPD e do N2200. Qualitativamente, é possível concluir que praticamente toda a banda de absorção resultante da mistura dos dois materiais usados na camada ativa contribui para a fotocorrente. Conseqüentemente, foi satisfeita a premissa de que uma heterojunção deve absorver o máximo de luz para aumentar a geração de portadores em uma célula solar [9], [15]. Embora os valores máximos de eficiência quântica externa não tenham sido elevados quando comparado com a literatura – em torno de 25% para os dispositivos DPS11MG e DPS13MG submetidos ao tratamento térmico e 15% para o dispositivo DPS9MG, a resposta espectral para todas as amostras comprova o potencial da mistura do PBTPPD e N2200 para uso com camada ativa em células solares orgânicas.

Capítulo 5
CONCLUSÕES

5 – CONCLUSÕES

Neste trabalho foram apresentadas as caracterizações ópticas e elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos com camada ativa sem a presença da molécula de fulereno. Trata-se de uma pesquisa nova dentro desse contexto, uma vez que a maioria dos estudos se concentra em células feitas com fulereno e seus derivados e não há estudos com a mistura do PBTPD e N2200, principalmente com células desenvolvidas em atmosfera ambiente. Os polímeros utilizados foram solubilizados em clorofórmio, fornecendo filmes com espessura em torno de 200 nm de camada ativa. Os resultados preliminares foram satisfatórios, já que o efeito fotovoltaico foi observado em todos os dispositivos fabricados.

Nas análises ópticas foi comprovado através das medidas de absorção que os polímeros PBTPD e N2200 misturados possuem um amplo espectro de absorção (entre 350 e 800 nm), aproveitando praticamente toda a energia solar nos comprimentos de onda da região de luz visível. As medidas de EQE demonstraram essa contribuição para a fotocorrente. A partir das medidas de fotoluminescência foi possível observar a emissão tanto do PBTPD e N2200. Em seguida, ficou provado que quando misturados, o filme dos dois materiais apresenta uma emissão com intensidade inferior à dos filmes dos polímeros isolados, caracterizando a supressão da fotoluminescência. Tal fenômeno indica que as cargas geradas pelo processo de absorção luminosa não estão sendo perdidas em forma de luz. Sendo assim, ficou evidenciada a afinidade dos materiais para uso como filme da camada ativa das células.

As imagens de morfologia obtidas por meio da microscopia de força atômica revelaram uma superfície uniforme de comportamento regular e com a presença de glóbulos de tamanhos distintos, mesmo com a variação da concentração das soluções usadas na deposição dos filmes e com a aplicação da temperatura de 100 °C nos filmes. Com o aumento da concentração e da temperatura pôde-se perceber que a rugosidade média quadrática também foi incrementada, sendo uma característica que impactou diretamente nos resultados da caracterização elétrica ocasionando na melhora no processo de transferência e coleta de carga.

Com a caracterização elétrica foi demonstrado o funcionamento da estrutura FTO/PEDOT:PSS/PBTPD:N2200/ZnO-Al/Alumínio como uma célula solar orgânica. Os valores de eficiência chegaram a 1,4% com densidade de corrente de 5,10 mA/cm², tensão de circuito aberto de 0,85 volts e fator de preenchimento de 31,1 %. Este dispositivo, que teve o melhor desempenho em termos de PCE, foi feito com o filme da camada ativa

depositado com uma solução de proporção de PBTPD/N2200 de 3:1 e concentração total de 11 mg/mL. No geral, a concentração das soluções usadas para depositar o filme da camada ativa influenciou no desempenho do dispositivo. Tal comportamento foi observado quando se alterou a concentração total da solução para 9, 11 e 13 mg/mL. Do mesmo modo, outra propriedade que pode ter influenciado no desempenho foi a morfologia da camada ativa, uma vez que as curvas características apresentaram um comportamento ligeiramente resistivo, que pode ser atribuída à topografia do filme.

Por fim, os parâmetros fotovoltaicos como PCE, V_{OC} e J_{SC} dos dispositivos testados foram promissores, pois o efeito fotovoltaico foi observado para todos, sendo possível concluir que polímeros aceitadores podem ser utilizados como alternativa aos fulerenos em células solares orgânicas, além de mostrar resultados satisfatórios na busca por materiais que não apresentam limitações relacionadas ao processamento em condições ambientais.

5.1 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Por se tratar de um estudo inicial da mistura de PBTPD e N2200, muitos outros estudos envolvendo estes dois materiais podem ser realizados. Sendo assim, seguem algumas sugestões:

- a) produzir soluções utilizando solventes menos agressivos ao meio ambiente (acetona, acetato de etila, água);
- b) produzir as soluções dos dispositivos dentro de um ambiente com atmosfera inerte a fim de observar se há muita influência nas propriedades dos dispositivos;
- c) produzir os dispositivos na estrutura invertida utilizando outro material no lugar do PEDOT:PSS;
- d) utilizar outros materiais doadores ou aceitadores comerciais, repetindo todo o procedimento realizado neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. H. Shubbak, “Advances in solar photovoltaics: Technology review and patent trends,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 115. Elsevier Ltd, 01-Nov-2019.
- [2] R. Bondarik, L. Alberto Pilatti, D. José Horst, and L. Alberto Pilatti Diogo José Horst, “Uma visão geral sobre o potencial de geração de energias renováveis no Brasil,” *Interciencia*, vol. 43, no. October, p. 10, 2018.
- [3] D. D. dos S. Carstens and S. K. da Cunha, “Challenges and opportunities for the growth of solar photovoltaic energy in Brazil,” *Energy Policy*, vol. 125, pp. 396–404, Feb. 2019.
- [4] K. K. Ng, J. Wiley, S. Physics, D. B. Blocks, P. Devices, and P. Devices, “Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition by S . M. Sze and Kwok K. Ng Copyright 0 John Wiley & Sons, Inc.,” *Physics (College. Park. Md.)*, pp. 663–742, 2007.
- [5] G. M. Neves, “Influência do espectro da radiação solar em módulos fotovoltaicos,” Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2016.
- [6] T. B. Garlet, J. L. D. Ribeiro, F. de Souza Savian, and J. C. Mairesse Siluk, “Paths and barriers to the diffusion of distributed generation of photovoltaic energy in southern Brazil,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 111, pp. 157–169, Sep. 2019.
- [7] H. P. Kallmann and M. Pope, “Photovoltaic effect in organic crystals,” *J. Chem. Phys.*, vol. 30, no. 1959, pp. 585–586, 1959.
- [8] J. Hou, O. Inganas, R. H. Friend, and F. Gao, “Organic solar cells based on non-fullerene acceptors,” *Nature Materials*, vol. 17, no. 2. Nature Publishing Group, pp. 119–128, 23-Jan-2018.
- [9] C. Yan *et al.*, “Non-fullerene acceptors for organic solar cells,” *Nature Reviews Materials*, vol. 3. Nature Publishing Group, 13-Feb-2018.
- [10] S. Sharma *et al.*, “Improved All-Polymer Solar Cell Performance of n-Type Naphthalene Diimide-Bithiophene P(NDI2OD-T2) Copolymer by Incorporation of Perylene Diimide as Coacceptor,” *Macromolecules*, vol. 49, no. 21, pp. 8113–8125, Nov. 2016.
- [11] P. Cheng, G. Li, X. Zhan, and Y. Yang, “Next-generation organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors,” *Nature Photonics*, vol. 12, no. 3. Nature Publishing Group, pp. 131–142, 01-Mar-2018.

- [12] M. C. Scharber and N. S. Sariciftci, "Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells," *Progress in Polymer Science*, vol. 38, no. 12, pp. 1929–1940, Dec-2013.
- [13] G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, J. Huang, and Y. Yang, "Manipulating regioregular poly(3-hexylthiophene): [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester blends—route towards high efficiency polymer solar cells," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 30, pp. 3126–3140, 2007.
- [14] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W. Y. Ho-Baillie, "Solar cell efficiency tables (version 52)," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 26, no. 7, pp. 427–436, 2018.
- [15] S. Rafique, S. M. Abdullah, K. Sulaiman, and M. Iwamoto, "Fundamentals of bulk heterojunction organic solar cells: An overview of stability/degradation issues and strategies for improvement," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 84, Elsevier Ltd, pp. 43–53, 01-Mar-2018.
- [16] M. A. Green, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, and A. W. Y. Ho-Baillie, "Solar cell efficiency tables (version 54)," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 27, no. 7, pp. 565–575, Jul. 2019.
- [17] E. M. Speller *et al.*, "From fullerene acceptors to non-fullerene acceptors: Prospects and challenges in the stability of organic solar cells," *Journal of Materials Chemistry A*. 2019.
- [18] Y. Xu *et al.*, "Ambient Processable and Stable All-Polymer Organic Solar Cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 8, Feb. 2019.
- [19] S. Ganesan, S. Mehta, and D. Gupta, "Fully printed organic solar cells – a review of techniques, challenges and their solutions," *Opto-Electronics Rev.*, vol. 27, no. 3, pp. 298–320, 2019.
- [20] Z. Ma, B. Zhao, Y. Gong, J. Deng, and Z. Tan, "Green-solvent-processable strategies for achieving large-scale manufacture of organic photovoltaics," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 40, Royal Society of Chemistry, pp. 22826–22847, 2019.
- [21] G. D. Spyropoulos *et al.*, "Flexible organic tandem solar modules with 6% efficiency: Combining roll-to-roll compatible processing with high geometric fill factors," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 10, pp. 3284–3290, Oct. 2014.
- [22] M. Jacoby, "The future of low-cost solar cells," *Chemical & Engineering News (C&EN)*, 2016. .
- [23] C. Yan *et al.*, "Non-fullerene acceptors for organic solar cells," *Nat. Rev. Mater.*,

- vol. 3, no. February, pp. 1–19, 2018.
- [24] L. M. Robeson, *Characterization of Polymer Blends*. 2014.
- [25] L. M. Robeson, “Polymer Blends: A Comprehensive Review,” *Hanser Gard. Publ. Cincinnati, OH*, p. pp 11-54, 2007.
- [26] H. Shirakawa, “The discovery of polyacetylene film,” *Synth. Met.*, vol. 125, no. 1, pp. 3–10, 2001.
- [27] H. Shirakawa, “The discovery of polyacetylene film - The dawning of an era of conducting polymers,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 1, no. 4–5, pp. 281–286, 2001.
- [28] D. Mori, H. Benten, I. Okada, H. Ohkita, and S. Ito, “Highly efficient charge-carrier generation and collection in polymer/polymer blend solar cells with a power conversion efficiency of 5.7%,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 9, p. 2939, 2014.
- [29] S. Roth and D. Carroll, “Conducting Polymers: Conductivity,” in *One-Dimensional Metals*, 2004, pp. 113–151.
- [30] Y.-W. Su, S.-C. Lan, and K.-H. Wei, *Organic photovoltaics*, vol. 15, no. 12. 2012.
- [31] E. Pavlopoulou *et al.*, “Tuning the morphology of all-polymer OPVS through altering polymer-solvent interactions,” *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 17, pp. 5020–5027, 2014.
- [32] G. J. A. H. Wetzelaer *et al.*, “Asymmetric electron and hole transport in a high-mobility n-type conjugated polymer,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 86, no. 16, pp. 1–9, 2012.
- [33] L. A. Leal *et al.*, “Optical properties of P3HT and N2200 polymers: a performance study of an optimally tuned DFT functional,” *J. Mol. Model.*, vol. 24, no. 1, Jan. 2018.
- [34] R. M. Dias Ledo *et al.*, “Modeling optical properties of polymer–solvent complexes: the chloroform influence on the P3HT and N2200 absorption spectra,” *J. Mol. Model.*, vol. 23, no. 2, 2017.
- [35] H. Yan *et al.*, “A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors,” *Nature*, 2009.
- [36] B. Xie *et al.*, “Polymer Pre-Aggregation Enables Optimal Morphology and High Performance in All-Polymer Solar Cells,” *Sol. RRL*, p. 1900385, Oct. 2019.
- [37] D. Mori, H. Benten, I. Okada, H. Ohkita, and S. Ito, “Highly efficient charge-carrier generation and collection in polymer/polymer blend solar cells with a power conversion efficiency of 5.7%,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 9, pp. 2939–2943, 2014.

- [38] W. Zhong *et al.*, “In Situ Structure Characterization in Slot-Die-Printed All-Polymer Solar Cells with Efficiency Over 9%,” *Sol. RRL*, vol. 3, no. 7, p. 1900032, 2019.
- [39] R. M. Dias Ledo *et al.*, “Modeling optical properties of polymer–solvent complexes: the chloroform influence on the P3HT and N2200 absorption spectra,” *J. Mol. Model.*, vol. 23, no. 2, Feb. 2017.
- [40] W. Wang *et al.*, “Inverted planar heterojunction perovskite solar cells employing polymer as the electron conductor,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 7, pp. 3994–3999, Feb. 2015.
- [41] Atalay *et al.*, “Product specification,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 2, no. 6, pp. 662–668, 2014.
- [42] C. H. Kao, A. Yabushita, Y. W. Su, K. H. Wei, Y. H. Lee, and T. Kobayashi, “Ultrafast photoexcited dynamics probe of blends of conjugated polymer poly{bi(dodecyl)thiophene-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione} and fullerenes for photovoltaic applications with broadband sub-10-fs visible pulse,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 3, Mar. 2016.
- [43] Y. W. Su *et al.*, “Structural evolution of crystalline conjugated polymer/fullerene domains from solution to the solid state in the presence and absence of an additive,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 6, pp. 3408–3417, Feb. 2015.
- [44] J. W. Jung, T. P. Russell, and W. H. Jo, “Highly Crystalline Low Band Gap Polymer Based on Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione for High-Performance Polymer Solar Cells with a >400 nm Thick Active Layer,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 24, pp. 13666–13674, Jun. 2015.
- [45] M. S. Su, C. Y. Kuo, M. C. Yuan, U. S. Jeng, C. J. Su, and K. H. Wei, “Improving device efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells through enhanced crystallinity and reduced grain boundaries induced by solvent additives,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 29, pp. 3315–3319, Aug. 2011.
- [46] B. Chen *et al.*, “Effects of bulk and interfacial charge accumulation on fill factor in organic solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 19, May 2013.
- [47] S. Lattante, “Electron and hole transport layers: Their use in inverted bulk heterojunction polymer solar cells,” *Electronics (Switzerland)*, vol. 3, no. 1. MDPI AG, pp. 132–164, 06-Mar-2014.
- [48] J. Zhao *et al.*, “Recent developments of truly stretchable thin film electronic and optoelectronic devices,” *Nanoscale*, vol. 10, no. 13. Royal Society of Chemistry, pp. 5764–5792, 07-Apr-2018.

- [49] H. Yang, C. Gong, G. Hong Guai, and C. Ming Li, "Organic solar cells employing electrodeposited nickel oxide nanostructures as the anode buffer layer," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2012.
- [50] N. Li *et al.*, "Inverted structure organic photovoltaic devices employing a low temperature solution processed WO₃ anode buffer layer," *Org. Electron.*, vol. 13, no. 11, pp. 2479–2484, 2012.
- [51] M. Qiu, D. Zhu, X. Bao, J. Wang, X. Wang, and R. Yang, "WO₃ with surface oxygen vacancies as an anode buffer layer for high performance polymer solar cells," *J. Mater. Chem. A*, 2016.
- [52] S. Chen, J. R. Manders, S. W. Tsang, and F. So, "Metal oxides for interface engineering in polymer solar cells," *J. Mater. Chem.*, 2012.
- [53] S. S. Li, K. H. Tu, C. C. Lin, C. W. Chen, and M. Chhowalla, "Solution-processable graphene oxide as an efficient hole transport layer in polymer solar cells," *ACS Nano*, 2010.
- [54] C. E. Cheng, C. W. Tsai, Z. Pei, T. W. Lin, C. S. Chang, and F. S. Sen Chien, "UV-treated graphene oxide as anode interfacial layers for P3HT:PCBM solar cells," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 2015.
- [55] S. Rafique, S. M. Abdullah, W. E. Mahmoud, A. A. Al-Ghamdi, and K. Sulaiman, "Stability enhancement in organic solar cells by incorporating V₂O₅ nanoparticles in the hole transport layer," *RSC Adv.*, 2016.
- [56] D. Y. Lee, S. I. Na, and S. S. Kim, "Graphene oxide/PEDOT:PSS composite hole transport layer for efficient and stable planar heterojunction perovskite solar cells," *Nanoscale*, 2016.
- [57] S. Aldrich, "Aluminum-doped zinc oxide nanoparticle ink ref 793388," 2018.
- [58] S. Oh, T. Kang, and S.-G. Oh, "Enhanced cell performance by controlling the surface morphology of ZnO buffer layers in organic photovoltaic cells," *Sol. Energy*, vol. 120, pp. 363–369, 2015.
- [59] S. Lattante, "Electron and Hole Transport Layers: Their Use in Inverted Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells," *Electronics*, vol. 3, no. 1, pp. 132–164, 2014.
- [60] P. Cheng and X. Zhan, "Stability of organic solar cells: Challenges and strategies," *Chemical Society Reviews*. 2016.
- [61] R. Geethu, C. Sudha Kartha, and K. P. Vijayakumar, "Improving the performance of ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag solar cells by tuning the surface roughness of sprayed ZnO," *Sol. Energy*, vol. 120, pp. 65–71, 2015.

- [62] M. Dosmailov *et al.*, “Transparent conductive ZnO layers on polymer substrates: Thin film deposition and application in organic solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 591, pp. 97–104, 2015.
- [63] J. Kim, H. Lee, S. J. Lee, W. J. Da Silva, A. R. Bin Mohd Yusoff, and J. Jang, “Graphene oxide grafted polyethylenimine electron transport materials for highly efficient organic devices,” *J. Mater. Chem. A*, 2015.
- [64] M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade, and A. Z. Moshfegh, “Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis,” *Thin Solid Films*. 2016.
- [65] P. S. Mbule, T. H. Kim, B. S. Kim, H. C. Swart, and O. M. Ntwaeaborwa, “Effects of particle morphology of ZnO buffer layer on the performance of organic solar cell devices,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2013.
- [66] P. Cheng, G. Li, X. Zhan, and Y. Yang, “Next-generation organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors,” *Nat. Photonics*, vol. 12, no. 3, pp. 131–142, 2018.
- [67] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, “Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions,” *Science (80-.)*, vol. 270, no. 5243, p. 1789, 1995.
- [68] M. C. Scharber and N. S. Sariciftci, “Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 12, pp. 1929–1940, 2013.
- [69] A. G. Macedo, D. C. Silva, N. A. D. Yamamoto, L. Micaroni, R. M. Q. Mello, and L. S. Roman, “Bilayer and bulk heterojunction solar cells with functional poly(2,2'-(bithiophene)) films electrochemically deposited from aqueous emulsion,” *Synth. Met.*, vol. 170, no. 1, pp. 63–68, 2013.
- [70] A. S. Anselmo, “Materials aspects in spin-coated films for polymer photovoltaics.”
- [71] K. J. Baeg *et al.*, “High speeds complementary integrated circuits fabricated with all-printed polymeric semiconductors,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 49, no. 1, pp. 62–67, 2011.
- [72] Y. Yang, M. Aryal, K. Mielczarek, W. Hu, and A. Zakhidov, “Nanoimprinted P3HT/C60 solar cells optimized by oblique deposition of C60,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 28, no. 6, p. C6M104, 2010.
- [73] B. Fan *et al.*, “Optimisation of processing solvent and molecular weight for the production of green-solvent-processed all-polymer solar cells with a power conversion efficiency over 9%,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 5, pp. 1243–

- 1251, 2017.
- [74] P. B. J. St. Onge, M. U. Ocheje, M. Selivanova, and S. Rondeau-Gagné, “Recent Advances in Mechanically Robust and Stretchable Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells,” *Chemical Record*, vol. 19, no. 6. John Wiley and Sons Inc., pp. 1008–1027, 01-Jun-2019.
- [75] K. Petritsch, “Organic Solar Cell Architectures,” *Tech. Univ. Graz Austria Dr. Thesis*, vol. 1, no. July, p. 159, 2000.
- [76] N. A. D. Yamamoto, M. E. Payne, M. Koehler, A. Facchetti, L. S. Roman, and A. C. Arias, “Charge transport model for photovoltaic devices based on printed polymer: Fullerene nanoparticles,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 141, pp. 171–177, 2015.
- [77] D. Yu, Y. Yang, M. Durstock, J. B. Baek, and L. Dai, “Soluble P3HT-grafted graphene for efficient bilayer-heterojunction photovoltaic devices,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 10, pp. 5633–5640, 2010.
- [78] N. Zheng *et al.*, “Improving the efficiency and stability of non-fullerene polymer solar cells by using N2200 as the Additive,” *Nano Energy*, vol. 58, pp. 724–731, Apr. 2019.
- [79] S. Pang *et al.*, “Alkyl Chain Length Effects of Polymer Donors on the Morphology and Device Performance of Polymer Solar Cells with Different Acceptors,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, no. 30, 2019.
- [80] Q. Zhang, Z. Chen, W. Ma, Z. Xie, and Y. Han, “Optimizing domain size and phase purity in all-polymer solar cells by solution ordered aggregation and confinement effect of the acceptor,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, no. 40, pp. 12560–12571, 2019.
- [81] V. I. Madogni, B. Kounouhéwa, A. Akpo, M. Agbomahéna, S. A. Hounkpatin, and C. N. Awanou, “Comparison of degradation mechanisms in organic photovoltaic devices upon exposure to a temperate and a subequatorial climate,” *Chem. Phys. Lett.*, 2015.
- [82] F. C. Krebs, “Encapsulation of polymer photovoltaic prototypes,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2006.
- [83] L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A. M. Schneider, D. Zhao, and L. Yu, “Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells,” *Chemical Reviews*. 2015.
- [84] Q. An, F. Zhang, J. Zhang, W. Tang, Z. Deng, and B. Hu, “Versatile ternary organic solar cells: A critical review,” *Energy and Environmental Science*. 2016.
- [85] J. Müllerová, M. Kaiser, V. Nádaždy, P. Šiffalovič, and E. Majková, “Optical

- absorption study of P3HT:PCBM blend photo-oxidation for bulk heterojunction solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 134, pp. 294–301, 2016.
- [86] L. Córcoles, J. Abad, J. Padilla, and A. Urbina, “Wavelength influence on the photodegradation of P3HT:PCBM organic solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 141, pp. 423–428, 2015.
- [87] X.-P. Wang, Z.-Q. He, C.-J. Liang, H.-A. Qiu, and X.-P. Jing, “Exploring photocurrent output from donor/acceptor bulk-heterojunctions by monitoring exciton quenching,” *Chinese Phys. B*, vol. 24, no. 6, p. 063301, 2015.
- [88] N. Chaturvedi, S. K. Swami, and V. Dutta, “Spray deposition of poly(3-hexylthiophene) and [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester blend under electric field for improved interface and organic solar cell characteristics,” *Thin Solid Films*, vol. 598, pp. 82–87, 2016.
- [89] T. Kim *et al.*, “Flexible, highly efficient all-polymer solar cells,” *Nat. Commun.*, vol. 6, Oct. 2015.
- [90] N. Zhou *et al.*, “All-Polymer Solar Cell Performance Optimized via Systematic Molecular Weight Tuning of Both Donor and Acceptor Polymers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 4, pp. 1240–1251, Feb. 2016.
- [91] W. Zhao *et al.*, “Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 21, pp. 7148–7151, 2017.
- [92] S. Liu *et al.*, “Three-dimensional molecular donors combined with polymeric acceptors for high performance,” *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.*, vol. 3, pp. 22162–22169, 2015.
- [93] J. Yuan and W. Ma, “High efficiency all-polymer solar cells realized by the synergistic effect between the polymer side-chain structure and solvent additive,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 13, pp. 7077–7085, 2015.
- [94] C. Zhan, X. Zhang, and J. Yao, “New advances in non-fullerene acceptor based organic solar cells,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 113, pp. 93002–93026, 2015.
- [95] C. Huang *et al.*, “Highly Efficient Organic Solar Cells Based on S,N-Heteroacene Non-Fullerene Acceptors,” *Chem. Mater.*, vol. 30, no. 15, pp. 5429–5434, 2018.
- [96] B. Fan *et al.*, “Optimisation of processing solvent and molecular weight for the production of green-solvent-processed all-polymer solar cells with a power conversion efficiency over 9%,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 5, pp. 1243–1251, 2017.
- [97] C. F. N. Marchiori *et al.*, “Annealing effect on donor-acceptor interface and its

- impact on the performance of organic photovoltaic devices based on PSiF-DBT copolymer and C60,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 13, p. 133301, 2015.
- [98] M. S. Su *et al.*, “Structural evolution of crystalline conjugated polymer/fullerene domains from solution to the solid state in the presence and absence of an additive,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 6, pp. 3315–3319, 2015.
- [99] M. S. Su, C. Y. Kuo, M. C. Yuan, U. S. Jeng, C. J. Su, and K. H. Wei, “Improving device efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells through enhanced crystallinity and reduced grain boundaries induced by solvent additives,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 29, pp. 3315–3319, 2011.
- [100] K. Zhou, Y. Wu, Y. Liu, X. Zhou, L. Zhang, and W. Ma, “Molecular Orientation of Polymer Acceptor Dominates Open-Circuit Voltage Losses in All-Polymer Solar Cells,” *ACS Energy Lett.*, vol. 4, no. 5, pp. 1057–1064, May 2019.
- [101] P. P. De Brito Silva, A. M. Ceschin, and N. S. Pereira, “Study and characterization of bulk heterojunction of P3HT/N2200 for use as active layer in flexible solar cells,” in *SBMicro 2017 - 32nd Symposium on Microelectronics Technology and Devices: Chip on the Sands, co-located Symposia: 30th SBCCI - Circuits and Systems Design, 2nd INSCIT - Electronic Instrumentation, 7th WCAS - IC Design Cases and 17th SForum - Undergraduate*, 2017.
- [102] N. K. Zawacka *et al.*, “The influence of additives on the morphology and stability of roll-to-roll processed polymer solar cells studied through ex situ and in situ X-ray scattering,” *J. Mater. Chem. A*, 2014.
- [103] X. Wang *et al.*, “Morphology related photodegradation of low-band-gap polymer blends,” *Adv. Energy Mater.*, 2014.
- [104] S. Rafique, S. M. Abdullah, K. Sulaiman, and M. Iwamoto, “Layer by layer characterisation of the degradation process in PCDTBT:PC71BM based normal architecture polymer solar cells,” *Org. Electron.*, 2017.
- [105] B. Lin *et al.*, “Molecular packing control enables excellent performance and mechanical property of blade-cast all-polymer solar cells,” *Nano Energy*, vol. 59, pp. 277–284, May 2019.
- [106] R. S. Gurney, D. G. Lidzey, and T. Wang, “A review of non-fullerene polymer solar cells: From device physics to morphology control,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 82, no. 3. Institute of Physics Publishing, 26-Feb-2019.

APÊNDICE A – ARTIGOS PRODUZIDOS DURANTE O DOUTORADO

ARTIGOS PUBLICADOS:

De Brito Silva, Patrick Pascoal; Ceschin, Artemis Marti; Pereira, Nizamara Simenremis. *Study and characterization of bulk heterojunction of P3HT/N2200 for use as active layer in flexible solar cells.* In: 2017 32nd Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), 2017, Fortaleza. 2017 32nd Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), 2017.

Ledo, R. M. D.; Leal, L. A.; **Brito, P. P.;** Souza, L. E.; Azevedo, D. L.; Blawid, S.; Fonseca, A. L. A.; Ceschin, A. M.; Silva Filho, D.; Ribeiro Junior, L. A. *Modeling optical properties of polymer-solvent complexes: the chloroform influence on the P3HT and N2200 absorption spectra.* Journal of Molecular Modeling (Print), v. 23, p. 3196, 2017.

Silva Prado, Andriele Da; Leal, L. A.; **De Brito, Patrick Pascoal;** De Almeida Fonseca, Antonio Luciano; Blawid, S.; Ceschin, Artemis Marti; Veras Mourão, Rosa Helena; Da Silva Júnior, Antônio Quaresma ; Antonio Da Silva Filho, Demétrio; Ribeiro Junior, Luiz Antonio; Ferreira Da Cunha, Wiliam. *Experimental and theoretical description of the optical properties of Myrcia sylvatica essential oil.* Journal of molecular modeling, v. 23, p. 196, 2017.

Leal, Luciano Almeida; De Sousa, Leonardo Evaristo; **De Brito, Patrick Pascoal;** Neto, Bernhard Georg Enders; Ceschin, Artemis Marti; Da Cunha, Wiliam Ferreira; Ribeiro, Luiz Antonio; Silva Filho, Demétrio Antonio Da. *Optical properties of P3HT and N2200 polymers: a performance study of an optimally tuned DFT functional.* Journal Of Molecular Modeling, v. 24, p. 32, 2018.

ARTIGO SUBMETIDO:

Effect of annealing on the morphological and optical properties of PBTPD/P(NDI2OD-T2) heterojunction thin films for application in al lpolymer organic solar cells ambiente processable – Artigo original

Study and characterization of bulk heterojunction of P3HT/N2200 for use as active layer in flexible solar cells

Patrick Pascoal de Brito Silva, Artemis Marti Ceschin
Department of Electrical Engineering
University of Brasilia, UnB
Brasilia/DF, Brazil
patricpascoaldb@hotmail.com

Nizamara Simenremis Pereira
Department of Chemistry
Federal Institute of Brasilia, IFB
Gama/DF, Brazil

Abstract — In this article an optical, morphological and electric characterization of P3HT/N2200 diluted on chloroform was done with three weight ratios (4:1, 1:1 and 1:4). This solvent was applied to verify if properties of mixtures of the two polymers provide characteristics for use as an active layer of an organic solar cell. The results show that the absorption spectra of the film mixtures have a large absorption band (350nm – 800nm) while maintaining the positions of the P3HT and N2200 absorption peaks characterized separately. The images obtained of the P3HT/N2200 film morphology revealed the presence of percolation pathways that contribute to electrical conductivity in the films. A desired phase separation was also observed with well-defined domains, characterizing a BHJ, which is very important for the transport and transference of charge. The structure of the flexible photovoltaic device is composed of PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:N2200/ZnO/Al. Only devices with P3HT/N2200 1:1 ratio were tested, with and without heating at 100°C. A photovoltaic effect was observed and the best device had a JSC of 1.20 mA/cm², VOC of 0.52 V and PCE of 0.30%. Influence of the interface was noted between the domains of each polymer in the BHJ with a layer of ZnO, and it was concluded that this layer is important for improving the electrical performance of the device.

Keywords — *Organic solar cell, bulk heterojunction, P3HT, N2200.*

I. INTRODUCTION

Research into organic photovoltaic devices (OPVs) has grown substantially since the first study was published reporting on the conversion of light energy into electrical energy using materials different from silicon. Organic solar cells (OSCs) follow the path of “sandwich” structure formation with photosensitive films formed by bulk heterojunction (BHJ). These films are formed by depositing the mixture in a solution of two semiconductor polymers, one an acceptor and the other a donor, in order to obtain an increase in the interfacial area between both, simulating a donor/acceptor (D/A) junction. The surface morphology of these films should exhibit a phase separation between the polymers in order to create interface domains between the materials. This provides the appearance of an interpenetrating and bicontinuous network that can create electrical percolation pathways within the BHJ [1]. In some

studies, different ways to solubilize the materials are used to find a morphology that provides this characteristic. This results in improved power conversion efficiency (PCE) and reinforces the use of these structures. Thermal annealing is also used in order to achieve greater ordering of polymer chains and increase the crystallinity, resulting in efficiency gains in the devices [2].

Studies show that intermediate layers between the BHJ film and the electrodes have an influence on the electrical performance of the device, and are being widely studied [1], [3]. The hole transport layers (HTL) are generally inserted between the low-work function electrode and the most common material, is the poly (3,4-ethylenedioxythiophene): poly (styrene) (PEDOT:PSS). The effects of adding an electron transport layer (ETL) between the metallic electrode and the BHJ film also have been studied. Calcium is the most utilized material for this purpose. Zinc oxide (ZnO) has also been studied extensively due to its ease of deposition, generally done by a cost-effective solution deposition method [3]. Moreover, an “inverted” cell structure has also been proposed, in which the positions of the HTL and ETL layers are switched [4].

The most studied and reported on BHJ devices in literature consist of a mixture of a donor (usually polymer) and acceptors based on the C60 molecule [1]. The low solubility of the C60 in organic solvents requires functionalization of the molecule to allow processability. The acceptor most commonly used is the [6,6] Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester (PCBM), with the energy band prohibited (EG) around 1.8 eV. Fullerenes have a high electron affinity because they are good free radical eliminators and consequently, they may have a stabilizing effect that deteriorate by means of free radical degradation mechanisms. The donor material commonly used in photovoltaic devices is Poly-3-hexylthiophene (P3HT) with an EG around 1.7 eV. It is synthesized and marketed by large companies and has electrical properties very well defined and good optical absorption in the visible spectrum. P3HT is widely used in BHJ mixtures, and there are some studies that have verified the optical properties.

Although in recent years there have been investigations into BHJ solar cells that have focused on materials derived from

fullerene such as acceptor materials, there have also been reports on the significant efficiency of devices made from a mixture of fullerene-free [5]. The polymer/polymer solar cell mixtures have some advantages over having fullerene in the composition. Among these advantages are the flexible molecular design making it possible to have greater adjustments to the optical, electronic and morphologic properties of the materials [6], [7]. The Poly {[N,N0-bis(2-octyldodecyl)-naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,50-(2,20-bithiophene)} or [P (NDI2OD-T2)] (N2200) is a great alternative acceptor polymer due to its high electron mobility, high affinity for electrons and capacity for absorption of light at wavelengths near infrared [6], [8]. According to the manufacturer, the polymer has $EG = 1.6$ eV. In related literature, some studies report on N2200 BHJ cells having an efficiency of 4.35% [9], 5.7% [6] and even 8.15% [10].

Considering the potential improvements imposed by the use of bulk heterojunctions in solar cells and the fact that the options of using the most popular PCBM for junction are saturated, the study of the characteristics of P3HT/N2200 mixture can be interesting for applications in photovoltaics. This work proposes the use of chloroform as solvent to the mixture of P3HT and N2200. The main objective is to analyze the optical and morphological properties, and test the film as the active layer of a solar cell using this solvent. Mixtures were made with difference proportions by weight of each polymer in order to observe the behavior of the optical spectra, the morphology and the influence of each of them. Furthermore, the structure proposed in this paper consists of a thin film ZnO deposited on the active layer (P3HT/N2200) aiming to substitute the calcium commonly used in others studies. Pavlopoulou et al. [8] and Xu et al. [7], describe solar cells from a mixture of these two materials as active layer. Pavlopoulou et al. [8] used Chlorobenzene, Dichlorobenzene, and Xylene solvents, although the last one was not as efficient in solubilizing N2200 as claimed by the authors. For this reason chloroform was tested as an alternative.

II. EXPERIMENTAL SECTION

A. Synthesis of materials

The PEDOT:PSS and Poly P3HT (94.7% regioregularity) were purchased from Ossila. Poly {[N,N0-bis(2-octyldodecyl)-naphthalene -1,4,5,8-bis (dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,50-(2,20-bithiophene)} (N2200) was supplied by Polyera. The ZnO (nanoparticle ink) and the Aluminum were acquired from Sigma Aldrich. The solutions of each polymer were made with chloroform, with the P3HT solution made with a concentration of 5mg/mL and for N2200 with 3mg/mL. The solutions of the P3HT and N2200 mixtures were solubilized in chloroform in three weight ratios (wt:wt) 4:1, 1:1 and 1:4. All the concentrations were equal with 11mg/mL and mixed with magnetic stirring bars for 15h in room temperature and environment. To prepare the devices, Polyethylene Terephthalate (PET) substrates with tin oxide conductive films doped with indium (ITO) with sheet resistance of $60\Omega/\square$ were used.

B. Production of samples

Two types of substrates were used; the optical and morphological analyses films were deposited on a glass substrate and the devices were made using a PET substrate with an ITO conductive layer. Glass substrates were sonicated for 10 minutes in Acetone, Isopropyl Alcohol and deionized Water, respectively. The films for optical and morphological analyses were deposited on a glass substrate using the spin coating method at 1300RPM for 40s at room and environment temperature. The structure of the photovoltaic device is composed of PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:N2200/ZnO/Al. The PEDOT:PSS film was deposited by spin coating with 3000RPM for 60s and more than 5000RPM for 30s and after it was heated to 100°C for 15 minutes in a vacuum oven. Deposited onto the PEDOT:PSS film by spin coating was a layer of P3HT/N2200 at 1300 RPM for 40s, and then a layer of ZnO at 1300 RPM for 40s. Two types of devices were made: without annealing and at 100 °C for 10 minutes in a vacuum oven. Only the 1:1 ratio active layers were used. Aluminum (100nm) films were deposited using thermal evaporation under vacuum with 5×10^{-6} mbars pressure with a mask delimiting the active area (0.01cm^2) of the device.

C. Characterization of samples

The optical absorption measurements were performed with a Shimadzu UV-2450 spectrophotometer in a range of 350 to 850nm. Thickness measurements were carried out with a Dektak 150 profiler. The morphology images of the films were obtained using atomic force microscopy (AFM) INNOVA from Veeco Instruments, in the tapping mode with a $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ scanning area. The electrical characterization was done using the Keithley Picoammeter measurement source. The solar simulation was performed using an air mass filter (AM1.5) with a $100\text{mW}/\text{cm}^2$ provided by a 150W Xenon lamp from Oriel.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

A. Optical characterization

The optical characterization of the P3HT/N2200 films allowed for observing the great potential of using the two materials as a polymeric mixture for use in photovoltaic devices. The characterization was made at wavelengths ranging from 350nm to 850nm, in order to observe the behavior of the materials in the visible light spectrum and near infrared. The P3HT film (Fig. 1 (a)) with a thickness of approximately 50nm, has an absorption band of 350nm to 650nm with a maximum absorption peak at about 546nm. As already reported on by Shrotriya et al. [11], the peak is mainly attributed to the $\pi-\pi^*$ transitions and the shoulder at approximately 600nm is related to the formation of the P3HT aggregates in a thin film. The N2200 film, with a thickness of approximately 48nm, has two distinct absorption bands: the first between 350nm and 450nm with a maximum peak at 393nm and the second band at 498nm-850nm with a maximum peak around 703nm (Fig. 1 (a)). Both absorption peaks of the N2200 are related to the $\pi-\pi^*$ transitions as reported by Pavlopoulou et al. [8]. In Fig. 1 (a), it is possible to note that the absorption of the P3HT and N2200

are complementary, covering the visible and the near infrared spectrum.

After the optical characterization of the film for each of the polymers, a characterization of the films of the P3HT/N2200 film mixtures was made in the proportions of 4:1, 1:1 and 1:4 with thicknesses of approximately 81nm, 72nm and 89nm respectively. In Fig. 1 (b), it is possible to observe the behavior of the absorption spectrum of the film mixtures. For all three films, analysis revealed the same three absorption peaks in similar regions to those of P3HT and N2200, independent of the thickness of each. The first peak is around 400nm, the second about 540nm and the third roughly 705nm. All of these values are close to those that were observed for the isolated polymers, and the small displacements are justified by the higher order phase and also by the formation of the aggregates in the thin films. Differing only in absorption intensity, the sample of film 4:1 shows a more intense peak in the same region in which the P3HT absorbs due to its greater proportion in the mixture. For sample 1:1, the absorption spectrum has the same behavior as the previous one, and despite being in equal part, the peak of the P3HT proved to be slightly more intense than the N2200. In the sample of the 1:4 film, the two absorption peaks of the bands corresponding to those of the N2200 were superior in intensity to those of P3HT.

B. Morphology of BHJ films

Morphological analysis of the materials by AFM can be seen in Fig. 2. Analyses of polymer films were carried out in the same samples of optical analysis. It is possible to verify that the films presented different topography. Fig. 2 (a) shows the topography of the P3HT/N2200 film proportion 4:1 and Fig. 2(b) shows the film with a 1:1 proportion. The topography of both films shows surfaces with reliefs of several formats that resemble a percolation network. Fig. 2(c) shows a film with a 1:4 proportion and present a morphology similar to previous; however, the surface reveals globules with different heights. Phase separation can be better seen in all films (Fig. 2(d), (e) and (f)). Observing the proportions and contrasts in the phase images, it can be said that the darker regions indicate the presence of P3HT and the lighter regions indicate the presence of N2200 in the scanned area.

Scharber and Sariciftci [1] state that the emergence of phase separation in the BHJ mixtures with gauge size domains are important for generating and transporting charge within the structure. In contradiction, Mori et al. [6] claim that in the PBDTTT-EF-T/N2200 mixture, there was no phase separation and the high efficiency of the device is due to the fine mixture between the two polymers. Pavlopoulou et al. [8] also studied the P3HT/N2200 mixture using a Xylene solvent and they did not observe phase separation, stating that this characteristic may not influence the device's performance. The majority of the studies say that the presence of the domains suggested by Scharber and Sariciftci [1] are necessary in order for the device to achieve better performance, and they were observed in the P3HT/N2200 mixture made in this study using chloroform. As such, the use of chloroform can be considered the best option for BHJ mixtures of P3HT/N2200, since it provides films with the desired phase separation.

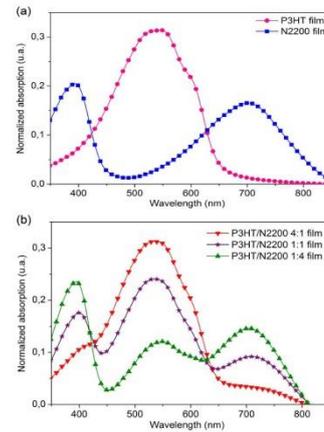


Fig.1 Optical absorption spectra of the (a) P3HT (50nm) and N2200 (48nm) films and (b) films of the BHJ and P3HT/N2200 mixtures in the proportions 4:1 (81nm), 1:1 (79nm), 1:4 (89nm).

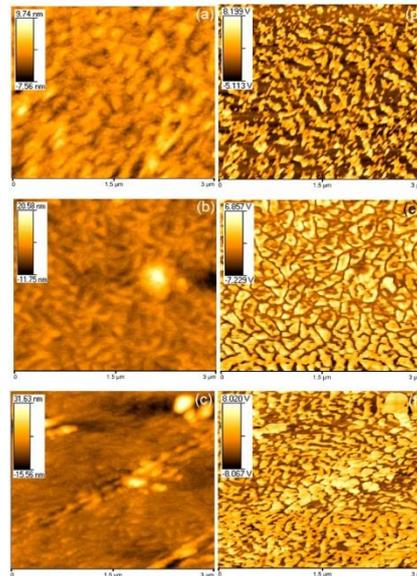


Fig.2 Atomic force microscopy images in tapping mode of the P3HT/N2200 films. Film morphology of P3HT/N2200 mixture with proportions (a) 4:1 (81nm), (b) 1:1 (79nm) and (c) 1:4 (89nm). Phase images of P3HT/N2200 mixture films with proportions (d) 4:1, (e) 1:1 and (f) 1:4.

C. Device performance

The JxV curves under 100mW/cm² AM 1.5 illumination of PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:N2200/ZnO/Al (only 1:1 ratio) devices with annealing at 100 °C (D1Cast100, D2Cast100 and

D3Cast100) and without (D1AsCast, D2AsCast and D3AsCast) are shown in Fig. 3. The short circuit current values (J_{sc}), open circuit voltage (V_{oc}), fill factor (FF), power conversion efficiency (PCE) of the devices referring to Fig. 3 are in Table 1.

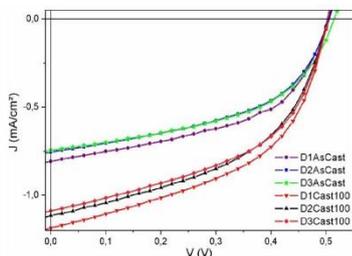


Fig.3 JxV curves under 100mW/cm² AM 1.5 lighting in the P3HT/N2200 1:1 devices without and with annealing at 100°C.

TABLE I. DEVICES PARAMETERS TESTED UNDER 100MW/CM² AM 1.5 LIGHTING CONDITIONS

Device	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
D1AsCast	0.52	-0.81	48.85	0.21
D2AsCast	0.52	-0.75	47.86	0.18
D3AsCast	0.55	-0.74	47.31	0.19
D1Cast100	0.52	-1.20	47.24	0.30
D2Cast100	0.52	-1.13	45.93	0.27
D3Cast100	0.52	-1.10	42.59	0.25

The photovoltaic effect was observed in all devices. As expected, the devices that were annealed the performance was higher. This is due to the increased crystallinity of the mixture which contributes to the charge transfer. The greatest increase caused by the annealing was in the J_{sc} . V_{oc} values remained constant in both tests. The small difference in J_{sc} values can be attributed to degradation, since the devices were characterized in air immediately after evaporation of the aluminum.

CONCLUSIONS

This study presented the optical and morphological characterization of P3HT/N2200 films solubilized in Chloroform in different parts by weight. In addition, a solar cell structure was proposed substituting calcium (commonly used) with an layer of ZnO to test the mixture of two polymers as the active layer. As a main result, the absorption measurements showed that the P3HT and N2200 spectra are completed when they are mixed, forming three large optical absorption bands. The peaks remain in the same original positions of the spectra of the films of each polymer characterized separately, differing only in intensity. The AFM images show that the P3HT/N2200 solution made with chloroform provides for obtaining films forming percolation pathways, which contribute to the electrical conductivity within the mixture. Furthermore, the separation phase images reinforce that the chloroform is highly suitable for obtaining films with distinct domains of each material promoting phase separation which is desirable in organic solar cells. Finally, the

electrical characterization allows for observing that the emergence of the domains in the interface of the materials with ZnO are directly connected to the performance of the device. The best efficiency value (PCE = 0.30%) was observed in the device with annealing, confirming the tendency that BHJ are suitable for obtaining efficient solar cells and that heating improves significantly the performance of the device.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank the Laboratory of Devices and Nanostructures (DINe) at the Federal University of Parana (UFPR). We would also like to thank the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (Capes), Support Research of the Federal District Foundation (FAP-DF) and the National Counsel of Technological and Scientific Development (CNPq) for their financial support.

REFERENCES

- [1] M. C. Scharber and N. S. Sariciftci, "Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 12, pp. 1929–1940, 2013.
- [2] C. F. N. Marchiori, N. a. D. Yamamoto, C. F. Matos, J. Kujala, A. G. Macedo, F. Tuomisto, A. J. G. Zarbin, M. Koehler, and L. S. Roman, "Annealing effect on donor-acceptor interface and its impact on the performance of organic photovoltaic devices based on PSE-DBT copolymer and C60," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 13, p. 133301, 2015.
- [3] S. Lattante, "Electron and Hole Transport Layers: Their Use in Inverted Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells," *Electronics*, vol. 3, no. 1, pp. 132–164, 2014.
- [4] T. Kuwabara, H. Sugiyama, T. Yamaguchi, and K. Takahashi, "Inverted type bulk-heterojunction organic solar cell using electrodeposited titanium oxide thin films as electron collector electrode," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 13, pp. 3766–3769, 2009.
- [5] V. Gupta, V. Bharti, M. Kumar, S. Chand, and A. J. Heeger, "Polymer-Polymer Förster Resonance Energy Transfer Significantly Boosts the Power Conversion Efficiency of Bulk-Heterojunction Solar Cells," *Adv. Mater.*, vol. 2, pp. 4398–4404, 2015.
- [6] D. Mori, H. Bente, I. Okada, H. Ohkita, and S. Ito, "Highly efficient charge-carrier generation and collection in polymer/polymer blend solar cells with a power conversion efficiency of 5.7%," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 9, p. 2939, 2014.
- [7] H. Xu, H. Ohkita, T. Hirata, H. Bente, and S. Ito, "Near-IR dye sensitization of polymer blend solar cells," *Polym. (United Kingdom)*, vol. 55, no. 12, pp. 2856–2860, 2014.
- [8] E. Pavlopoulou, C. S. Kim, S. S. Lee, Z. Chen, A. Facchetti, M. F. Toney, and Y. L. Loo, "Tuning the morphology of all-polymer OPVS through altering polymer-solvent interactions," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 17, pp. 5020–5027, 2014.
- [9] J. Yuan and W. Ma, "High efficiency all-polymer solar cells realized by the synergistic effect between the polymer side-chain structure and solvent additive," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 13, pp. 7077–7085, 2015.
- [10] W. Wang, J. Yuan, G. Shi, X. Zhu, S. Shi, Z. Liu, L. Han, H. Q. Wang, and W. Ma, "Inverted planar heterojunction perovskite solar cells employing polymer as the electron conductor," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 7, pp. 3994–3999, 2015.
- [11] V. Shrotriya, J. Ouyang, R. J. Tseng, G. Li, and Y. Yang, "Absorption spectra modification in poly(3-hexylthiophene):methanofullerene blend thin films," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 411, no. 1–3, pp. 138–143, 2005.

Modeling optical properties of polymer–solvent complexes: the chloroform influence on the P3HT and N2200 absorption spectra

Rodrigo Maia Dias Ledo¹ · Luciano Almeida Leal² · Patrick Pascoal de Brito Silva² · William Ferreira da Cunha¹ · Leonardo Evaristo de Souza¹ · Antonio Luciano Almeida Fonseca¹ · Artemis Marti Ceschin² · Demétrio Antonio da Silva Filho¹ · Luiz Antonio Ribeiro Junior¹

Received: 1 July 2016 / Accepted: 16 December 2016 / Published online: 24 January 2017
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2017

Abstract The optical properties of polymer/solvent systems composed by the polymers P3HT and PolyeraActivInk N2200 under the present of chloroform as solvent are experimentally and theoretically investigated using UV-Vis spectroscopy, molecular dynamics (MD), and density functional theory (DFT) calculations. The study is focused on obtaining the theoretical methodologies that properly describes the experimentally obtained absorption spectra of polymer–solvent complexes. In order to investigate the solvent influence, two different approaches are taken into account: the solvation shell method (SSM) and the polarizable continuum model (PCM). Our findings shown that SSM simulations, which combine MD and DFT calculations, are in good agreement with the experimental data. Moreover, it is obtained that simulations in the framework of PCM do not provide a fair description of the real system. Importantly, these results may pave the way for better descriptions of some optoelectronic properties of interest in polymer/solvent systems.

Keywords P3HT · PolyeraActivInk N2200 · Solvent · Optical properties

This paper belongs to Topical Collection VI Symposium on Electronic Structure and Molecular Dynamics – VI SeedMol

✉ Luciano Almeida Leal
luciano.leal89@gmail.com

¹ Institute of Physics, University of Brasília, CP04455, Brasília, DF, CEP 70919-970, Brazil

² Department of Electrical Engineering, University of Brasília, CP04455, Brasília, DF, CEP 70919-970, Brazil

Introduction

In the last few decades, there has been an increasing effort of the scientific community to find new sources of energy that may reduce the environmental impacts resulting from the widespread use of fossil fuels. In this context, the development of more efficient solar cell technologies has attracted much attention in recent years [1–3]. Initially, solar cells were built with inorganic semiconductor interfaces, resulting in efficient, yet expensive, devices [4]. Recently, studies related to the production of organic solar cells (OSCs) have gained prominence, due to the fact that these devices combine several important traits desired for the development of new green energy technologies, such as low environmental impact and energy consumption [5, 6]. However, OSCs still face many challenges, particularly when it comes to the efficiency of these devices, which is still far lower than the ones found in their inorganic counterparts. In order to address such an issue, it is essential to study the light absorption characteristics of the materials that compose the active layers in OSCs.

Studies performed with heterojunctions composed by electron acceptors such as fullerene derivatives PCBM20, PCBM60, and PCBM70 presented appreciable efficiency in the charge transport mechanism for OSCs [7–9]. However, recent studies have focused on nonfullerene (NF) acceptors that have shown efficiencies comparable to the ones obtained with fullerene derivatives [10–12]. This interest in NF acceptors is justified by their absorption properties and potentially low production costs. Among the polymers that can be combined in heterojunctions to compose OSCs devices, N2200, and P3HT stand out as promising materials. Particularly, N2200 has been successfully employed as an acceptor material in OSC devices [13–16]. However, it is necessary to investigate in deeper detail the light-absorption

Experimental and theoretical description of the optical properties of *Myrcia sylvatica* essential oil

Andriele da Silva Prado¹ · Luciano Almeida Leal² · Patrick Pascoal de Brito² · Antonio Luciano de Almeida Fonseca¹ · Stefan Blawid² · Artemis Marti Ceschin² · Rosa Helena Veras Mourão³ · Antônio Quaresma da Silva Júnior³ · Demétrio Antonio da Silva Filho¹ · Luiz Antonio Ribeiro Junior¹ · Wiliam Ferreira da Cunha¹

Received: 16 October 2016 / Accepted: 4 May 2017 / Published online: 6 June 2017
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2017

Abstract We present an extensive study of the optical properties of *Myrcia sylvatica* essential oil with the goal of investigating the suitability of its material system for uses in organic photovoltaics. The methods of extraction, experimental analysis, and theoretical modeling are described in detail. The precise composition of the oil in our samples is determined via gas chromatography, mass spectrometry, and X-ray scattering techniques. The measurements indicate that, indeed, the material system of *Myrcia sylvatica* essential oil may be successfully employed for the design of organic photovoltaic devices. The optical absorption of the molecules that compose the oil are calculated using time-dependent density functional theory and used to explain the measured UV-Vis spectra of the oil. We show that it is sufficient to consider the α -bisabolol/cadalene pair, two of the main constituents of the oil, to obtain the main features of

the UV-Vis spectra. This finding is of importance for future works that aim to use *Myrcia sylvatica* essential oil as a photovoltaic material.

Keywords DFT · Photovoltaics · *Myrcia sylvatica* · Organic semiconductors · Oscillator force · Molecular modeling

Introduction

In recent years, individuals, countries, and organizations throughout the world have become increasingly concerned about environmental issues. As the energy consumption of mankind keeps growing steadily, one interesting measure towards maintaining the health of the planet while simultaneously fulfilling the growing needs of its citizens is the use of cleaner and more efficient technologies. Many studies [1–4] suggest that it is possible to substitute fossil fuel by a number of different strategies that meet these purposes. As an example, several countries are currently supplying part of their energy requirement with solar energy based on low pollutant photovoltaics. Moreover, the discovery of new materials enabling cleaner, renewable, and more efficient electronic devices has turned itself into the holy grail of a new generation of electronics. The hope is to develop a more energetically efficient electronic technology whose process of fabrication is also less polluting.

Organic (carbon-based) semiconductors represent a material class that has been extensively studied as an alternative to conventional inorganic semiconductors employed in the electronic industry. A considerable number of electronic devices based on organic semiconductors has already

This paper belongs to Topical Collection Brazilian Symposium of Theoretical Chemistry (SBQT2015)

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s00894-017-3365-1) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Luiz Antonio Ribeiro Junior
ribeirojr@unb.br

¹ Institute of Physics, University of Brasília, 70.919-970, Brasília, Brazil

² Department of Electrical Engineering, University of Brasília, Brasília, DF, CEP 70919-970, Brazil

³ Instituto de Biodiversidade e Florestas, University Federal do Oeste do Pará, Santarém, PA, CEP 68040-070, Brazil



Optical properties of P3HT and N2200 polymers: a performance study of an optimally tuned DFT functional

Luciano Almeida Leal¹ · Leonardo Evaristo de Sousa² · Patrick Pascoal de Brito¹ · Bernhard Georg Enders Neto² · Artemis Marti Ceschin¹ · William Ferreira da Cunha² · Luiz Antonio Ribeiro Jr.² · Demétrio Antonio da Silva Filho²

Received: 7 June 2017 / Accepted: 22 November 2017 / Published online: 28 December 2017
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2017

Abstract

The optical properties of systems composed of the polymers PolyeraActivInk™ N2200 and P3HT are experimentally and theoretically investigated using UV-Vis spectroscopy and time-dependent density functional theory calculations, respectively. From a theoretical point of view, we carried out an analysis considering several functionals and model oligomers of different sizes to mimic the polymers. As our studies were performed with and without solvents, a first important result regards the fact that, by considering solvent effects, a better agreement between theoretical and experimental results could be achieved. Our findings also show that an optimally tuned functional is better suited to describe the experimental absorption profile than a hybrid one for the flexible polymer (P3HT). For the almost rigid polymer considered here (N2200), on the other hand, hybrid functionals may perform better than tuned functionals.

Keywords PolyeraActivInk™ N2200 · P3HT · Optical properties · All-polymer bulk heterojunction solar cell

Introduction

In the past few years, bulk heterojunction (BHJ) solar cells have emerged as the most promising solution to the development of green energy technologies, with a considerably low degree of environmental impact [1–4]. The first photovoltaic technologies were based on inorganic compounds that presented some unfavorable aspects such as short durability and high production cost. Organic photovoltaic (OPVs) devices, on the other hand, present interesting features such as flexibility, low cost, ease of synthesis, and low environmental impact, which make them more suitable for current industrial purposes than their inorganic counterparts [5, 6]. To

present an efficient photovoltaic performance, a primordial feature of a BHJ system that should be enhanced is its light harvesting capability. This way, a precise understanding of the polymer light absorption capabilities in single films or BHJ systems is a key step behind the performance of OPVs.

In some relevant theoretical and experimental studies, the light absorption capabilities of different linear π -conjugated polymers and the influence of solvents [6], chain length [7, 8], temperature [9], and torsional disorder [10] have been investigated. The impact of solvents on the morphology of a particular BHJ system was experimentally investigated using X-ray scattering measurements [11]. The results pointed to an improvement in OPV performance by introducing xylene as solvent in the active layer, leading to an increase in the intermixed network of nanocrystalline domains of the two polymers. Therefore, one can see that considering solvents in theoretical and experimental investigations concerning this kind of system is of potential importance and their role must be better described.

Persson and collaborators have theoretically investigated the influence of side chains in the light absorption capabilities of low band gap donor–acceptor polymers [7, 8]. Their results have shown that side groups have a significant effect on both structural and optical properties due to intramolecular interactions. In addition, it is shown that

This paper belongs to Topical Collection VI Symposium on Electronic Structure and Molecular Dynamics – VI SeedMol

✉ Luciano Almeida Leal
luciano.leal89@gmail.com

¹ Department of Electrical Engineering, University of Brasilia, CP04455, Brasilia, DF, CEP 70919-970, Brazil

² Institute of Physics, University of Brasilia, 70.919-970, Brasilia, Brazil

Effect of annealing on the morphological and optical properties of PBTTTPD/P(NDI2OD-T2) heterojunction thin films for application in all-polymer organic solar cells ambient processable

Patrick Pascoal de Brito Silva; Artemis Marti Ceschin

Abstract In this work, the characterization PBTTTPD/N2200 film mixtures was made in order to observe the behavior of the optical and morphological properties in relation to the temperature variation and the concentration of the solutions used in the deposition of the films. In addition, an organic solar cell with the structure FTO/PEDOT:PSS/PBTTTPD:N2200/ZnO-Al/Ag was produced to investigate the impacts on device efficiency according to the proposed parameter variations. One of the concerns was to use an active polymer-only layer, without the presence of fullerene compounds, and to develop the entire film in ambient atmosphere aiming to enable the production of organic solar cells in environments without strict atmosphere controls. The results of the optical analysis showed an absorption spectrum that takes up much of the visible radiation, and a large contribution to photocurrent was observed that was proven by EQE measurements. Photoluminescence measurements of the PBTTTPD/N2200 film mixtures showed emission suppression, proving the high affinity that the mixture has for a potential fullerene free organic solar cell. The morphology of the films was highly reproducible and with phase separation not so visible in the images obtained by atomic force microscopy. The great miscibility between the two proposed materials was promising because a reasonable photovoltaic effect was achieved even with a device developed in an environment conditions.

Index Terms— Polymer solar cell, PBTTTPD, N2200, fullerene free.

I. INTRODUCTION

ORGANIC solar cells (OSCs) with active layers composed of fullerenes have made great progress in terms of high efficiency, in devices with efficiency above 11% [1]–[4]. The most common acceptors are [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PC61BM) and [6,6]-phenyl-C71-butyric acid methyl ester (PC71BM), which are C60 and C70 fullerene molecules functionalized to increase processability and enable deposition of bulk heterojunctions (BHJ). However, they have some limitations, such as reduced absorption capacity in the visible radiation spectrum region, morphological instability of the polymer/fullerene mixture as a function of time and temperature, and low synthesis stability under environmental conditions [2]–[4]. Some studies on the photostability of these two pure materials have shown that in the presence of oxygen they undergo a photooxidation reaction to produce epoxide and carbonyl in the fullerene

chain [5], [6]. However, there are few studies that focus on the effects of exposure to air and the impacts of humidity on material degradation [2]–[4], [6], [7]. Such deficiencies are responsible for limiting the photovoltaic performance of devices and create new challenges for researchers in the area [2]–[4], [8]. In contrast, polymeric acceptor materials have shown promising characteristics, among them high absorption in the visible to infrared radiation spectrum and relatively lower production cost. In addition, they have good thermal and photochemical stability, associated with mechanical flexibility and synthetic adaptation resulting in controlled phase separation when mixed with another polymeric material [2]–[4], [8]. Through these materials there emerged polymer solar cells (PSCs), which have gained notoriety among researchers, due to their great use of energy and impressive potential for manufacturing flexible and portable devices, which is very promising.

Such features enable cost savings and especially simpler control of manufacturing conditions, which can lead to large-scale commercialization [2], [5], [9]–[11]. Preferably, the industrial manufacture of organic solar cells should be done by printing techniques in large areas under specific environmental conditions, which requires high processability and stability of materials in contact with air for long periods of time. These requirements can be achieved with polymeric materials. Among the various

Manuscript received MONTH XX, 20XX; accepted MONTH XX, 20XX. Date of publication MONTH XX, 20XX; date of current version MONTH XX, 20XX.

The authors are with the Department of Electrical Engineering, University of Brasília, Campus Darcy Ribeiro, CEP 70.904-970, Brasília/DF, Brazil (e-mail: patriepascoaldb@hotmail.com; artemis@pgea.unb.br).

APÊNDICE B – TRABALHOS DESENVOLVIDOS DURANTE O DOUTORADO

Workshop do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Sistemas Eletrônicos e de Automação – 2016 – *Filmes de nanopartículas de prata para uso como eletrodo em dispositivos eletrônicos orgânicos* – Pôster.

32nd Symposium on Microelectronics Technology and Devices – 2017 – *Study and characterization of bulk heterojunction of P3HT/N2200 for use as active layer in flexible solar cells* – Pôster.

23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – 2018 – *Caracterização óptica e elétrica de blendas poliméricas livres de fulereno para uso como camada fotossensível em células solares orgânicas* – Pôster.

25º Congresso de Iniciação Científica da UnB e 16º Congresso de Iniciação Científica do Distrito Federal – 2019 – *Estudo sobre materiais orgânicos buscando seu uso em células solares* – Orientação do aluno de iniciação científica Lallamand Canedo.

FILMES DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA PARA USO COMO ELETRODO EM DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS ORGÂNICOS

P. P. B. Silva^{1*}, I. A. Costa², L. G. Paterno², A. M. Ceschin¹

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

² Instituto de Química, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, 70919-970 Brasília - DF, Brasil
*patricpascoald@hotmmail.com

INTRODUÇÃO

A eletrônica orgânica é uma área que tem ganhado grande espaço na pesquisa de materiais alternativos para fabricação de dispositivos eletrônicos [1]. Em grande parte dos artigos publicados, no desenvolvimento dos dispositivos a deposição de um dos eletrodos geralmente é feita usando métodos de evaporação de metais. A proposta deste trabalho foi desenvolver e testar uma alternativa para deposição destes eletrodos em dispositivos eletrônicos feitos com polímeros. Foi feita a adaptação de um processo de deposição de filmes de Prata [2] com técnicas de deposição *layer-by-layer* (LBL), simplificando a deposição. A principal mudança consiste em adequar o processo de imersão em solução (característico do LBL) para o derramamento (*casting*). Essa mudança visa a aplicação da deposição em impressoras de jato de tinta, automatizando a deposição dos eletrodos.

MÉTODOS, RESULTADOS E PRIMEIRAS CONCLUSÕES

Os filmes de prata foram feitos usando soluções de Poli(estireno sulfonato) (PSS), de nanopartículas de Dióxido de Titânio ($np-TiO_2$) e de Nitrato de Prata. Foi usado substrato de vidro para a deposição dos filmes. Foi adotado o método convencional de deposição LBL, depositando por *casting* dez bicamadas de PSS/ $np-TiO_2$. Em seguida, foi depositada a solução de Nitrato de Prata e feita irradiação ultravioleta durante 1h para fotodeposição da Prata. Foram feitas medidas de espessura e de resistência por quadrado (Ω/\square). O dispositivo foi montado sobre substrato condutivo de Óxido de Estanho dopado com Flúor (FTO). A estrutura consiste de FTO/PEDO:PSS/P3HT:N2200 depositados usando *spin coating*. Por último, o filme de prata foi depositado por LBL e realizada a caracterização elétrica do dispositivo.

Como principais conclusões, foi observado que a deposição por *casting* do LBL resulta em filmes com boa condutividade. Os primeiros resultados da caracterização elétrica revelam um comportamento semelhante ao de um diodo. Além disso, foi observado que a adaptação não compromete o funcionamento elétrico do dispositivo.

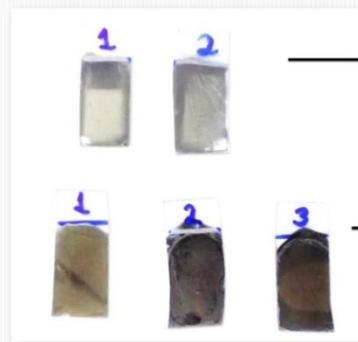


FIGURA 1 – Filmes de nanopartículas de Prata feitos com e sem enxágue durante o processo de deposição das bicamadas de PSS/ $np-TiO_2$.

TABELA 1 – Características dos filmes COM enxágue com água entre as bicamadas.

Amostra	Resistência (Ω/\square)	Espessura (nm)
1	3,9	64
2	3,5	62

TABELA 2 – Características dos filmes SEM enxágue entre as bicamadas.

Amostra	Resistência (Ω/\square)	Espessura (nm)
1	6,7	70
2	6,7	73
3	6,6	84

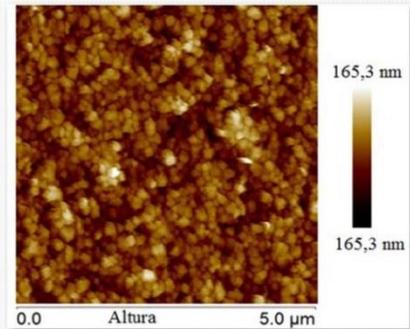


FIGURA 2 – Imagem de AFM da morfologia da superfície dos filmes de nanopartículas de prata [2].

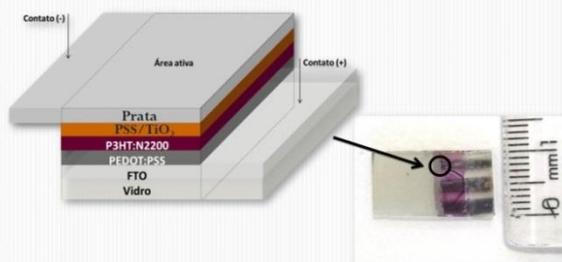


FIGURA 3 – Estrutura do dispositivo e primeira tentativa de desenvolvimento feita com eletrodo de prata depositado por LBL (imersão).

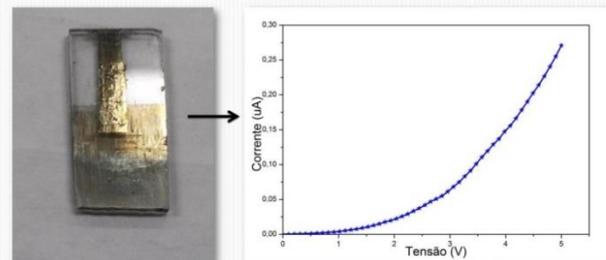


FIGURA 4 – Dispositivo feito com o eletrodo de prata depositado por LBL (*casting*) e a respectiva curva $I \times V$ do dispositivo.

REFERÊNCIAS

- [1] D. Mori, H. Benten; I. Okada; H. Ohkitaab; S. Ito. *Highly efficient charge-carrier generation and collection in polymer/polymer blend solar cells with a power conversion efficiency of 5.7%*. Energy & Environmental Science, v. 7, p. 2939–2943, 2014.
[2] I. A. Costa. Filmes de Nanopartículas de TiO_2 e Óxido de Grafeno para Fotocatálise. Dissertação de mestrado. Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2016.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro fornecido para essa pesquisa. Os autores também agradecem ao Laboratório de Polímeros (LabPol) do Instituto de Química – UnB.

Study and characterization of bulk heterojunction of P3HT/N2200 for use as active layer in flexible solar cells

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

¹ Department of Electrical Engineering, University of Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Brasília/DF, Brazil.

² Federal Institute of Brasília – Campus Gama, Brasília/DF, Brazil

*patricpascoaldb@hotmail.com

INTRODUCTION

Recent research on organic solar cells tries to optimize the efficiency of bulk-heterojunction structures (BHJ) that are manufactured by solubilizing two semiconducting polymers, a p-type and an n-type, to obtain a thin film simulating p-n junctions in silicon cells [1, 2]. Photovoltaic devices are of great interest, since access to clean energy has become a looming necessity in the current global scenario. This work shows the steps for developing an organic solar cell featuring a semiconducting polymer heterojunction between Poly (3-Hexylthiophene) (P3HT) and P(NDI20D-T2) (N2200). In addition, P3HT/N2200's films deposited by spin coating on a glass substrate were optically and morphologically characterized.

EXPERIMENTAL SECTION

The films were deposited on a glass substrate and the devices were made using a PET substrate with an ITO conductive layer. The structure of the photovoltaic device is composed of PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:N2200/ZnO/Al. The PEDOT:PSS film was deposited by spin coating with 3000RPM for 60s and more than 5000RPM for 30s and after it was heated to 100°C for 15 minutes in a vacuum oven. Deposited onto the PEDOT:PSS film by spin coating was a layer of P3HT/N2200 at 1300 RPM for 40s, and then a layer of ZnO at 1300 RPM for 40s. Two types of devices were made: without annealing and at 100 °C for 10 minutes in a vacuum oven. Only the 1:1 ratio active layers were used. Aluminum (100nm) films were deposited using thermal evaporation with a mask delimiting the active area (0.01cm²) of the device.

RESULTS

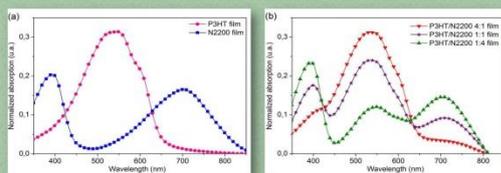


Fig. 1 Optical absorption spectra of the (a) P3HT (50nm) and N2200 (48nm) films, (b) films of the BHJ and P3HT/N2200 mixtures in the proportions 4:1 (81nm), 1:1 (79nm), 1:4 (89nm) and (c) P3HT and N2200 energy levels of highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)

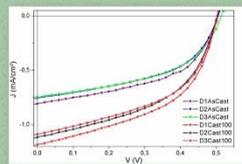


Fig. 3 JxV curves under 100mW/cm² AM 1.5 lighting in the P3HT/N2200 1:1 devices without and with annealing at 100°C.

Table 1 Devices parameters tested under 100mW/cm² am 1.5 lighting conditions.

Device	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
D1AsCast	0.52	-0.81	48.85	0.21
D2AsCast	0.52	-0.75	47.86	0.18
D3AsCast	0.55	-0.74	47.31	0.19
D1Cast100	0.52	-1.20	47.24	0.30
D2Cast100	0.52	-1.13	45.93	0.27
D3Cast100	0.52	-1.10	42.59	0.25

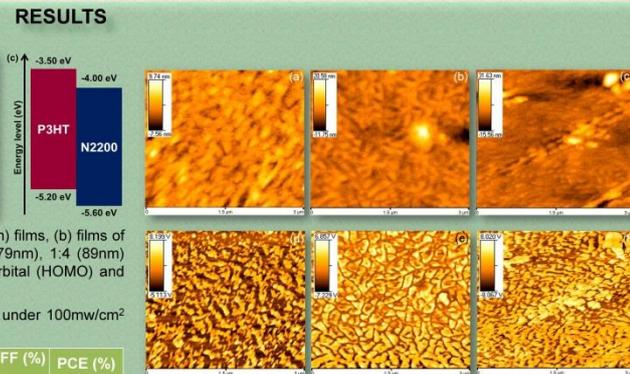


Fig. 2 Atomic force microscopy images in tapping mode of the P3HT/N2200 films. Film morphology of P3HT/N2200 mixture with proportions (a) 4:1 (81nm), (b) 1:1 (79nm) and (c) 1:4 (89nm). Phase images of P3HT/N2200 mixture films with proportions (d) 4:1, (e) 1:1 and (f) 1:4.

CONCLUSIONS

This study presented the optical and morphological characterization of P3HT/N2200 films solubilized in Chloroform in different parts by weight. In addition, a solar cell structure was proposed substituting calcium (commonly used) with an layer of ZnO to test the mixture of two polymers as the active layer. As a main result, the absorption measurements showed that the P3HT and N2200 spectra are completed when they are mixed, forming three large optical absorption bands. The peaks remain in the same original positions of the spectra of the films of each polymer characterized separately, differing only in intensity. The AFM images show that the P3HT/N2200 solution made with chloroform provides for obtaining films forming percolation pathways, which contribute to the electrical conductivity within the mixture. Furthermore, the separation phase images reinforce that the chloroform is highly suitable for obtaining films with distinct domains of each material promoting phase separation which is desirable in organic solar cells. Finally, the electrical characterization allows for observing that the emergence of the domains in the interface of the materials with ZnO are directly connected to the performance of the device. The best efficiency value (PCE = 0.30%) was observed in the device with annealing, confirming the tendency that BHJ are suitable for obtaining efficient solar cells and that heating improves significantly the performance of the device.

REFERENCES

- [1] M.C. Scharber, N.S. Sariciftci. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. Progress in Polymer Science. 38. 1929– 1940. 2013
- [2] Y. Sun et al. Improved bulk-heterojunction polymer solar cell performance through optimization of the linker group in donor e acceptor conjugated polymer. Polymer. 53. 1535 – 1542. 2012.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the Laboratory of Devices and Nanostructures (DINe) at the Federal University of Parana (UFPR). We would also like to thank the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (Capes), National Counsel of Technological and Scientific Development (CNPq) and Support Research of the Federal District Foundation (FAP-DF) for their financial support.

CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ELÉTRICA DE BLENDS POLIMÉRICAS LIVRES DE FULERENO PARA USO COMO CAMADA FOTOSSENSÍVEL EM CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

Silva, P. P. B.^{1*}; Ceschin, A. M.¹.

¹ Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Brasília/DF, Brasil.
*patricpascoalb@hotmail.com

INTRODUÇÃO

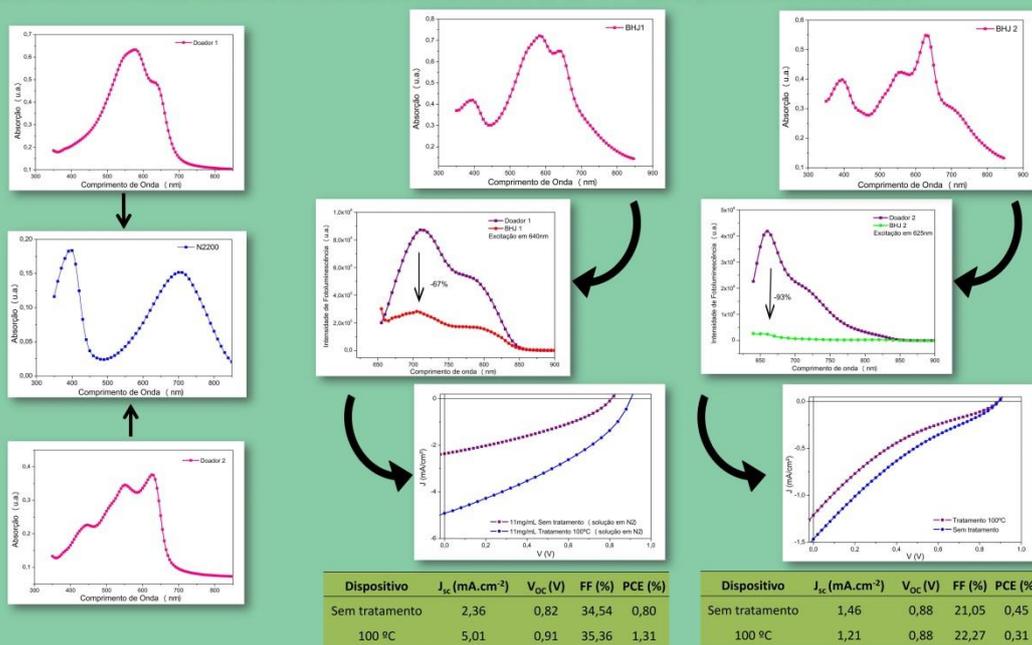
As pesquisas em eletrônica orgânica aumentaram significativamente dentro do escopo de materiais alternativos para fabricação de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Nos últimos anos, a pesquisa de células solares de heterojunção de volume (BHJ) – nas quais são misturados dois semicondutores orgânicos em um solvente comum para formar uma camada ativa fotossensível (CA) – teve maior foco em materiais derivados de fulereno (usado como aceitador de elétrons). Estes materiais apresentam valores de eficiência de conversão (PCE) satisfatórios, entretanto, a baixa solubilidade dos fulerenos em solventes orgânicos exige a funcionalização da molécula para permitir a processabilidade [1]. Diante deste problema, alguns estudos já desenvolvem alternativas a esse material exibindo resultados de PCE em dispositivos feitos com a mistura de polímeros livres de fulerenos [2]. O objetivo desse trabalho é estudar essas misturas e analisar as propriedades ópticas, observando o impacto na PCE.

SEÇÃO EXPERIMENTAL

O dispositivo foi desenvolvido na forma de filmes sobrepostos em um substrato de vidro com eletrodo transparente de Óxido de Estanho dopado com Flúor (FTO). O método de deposição foi o *spin-coating*. O material aceitador usado como alternativa ao fulereno na mistura foi o N2200. Dois tipos de materiais doadores foram usados e as respectivas misturas estão identificadas como BHJ1 e BHJ2. Foram realizadas medidas de espectroscopia UV-Vis e fotoluminescência nos filmes BHJ, além da caracterização elétrica do dispositivo com a estrutura ensanduichada de Vidro/FTO/PEDOT:PSS/CA/ZNO/Alumínio.

RESULTADOS

Os resultados da caracterização óptica mostraram que a mistura possui um espectro de absorção entre 350nm e 800nm, aproveitando uma larga faixa do espectro de radiação solar. Já a medida de fotoluminescência mostra a supressão da emissão, indicando que as misturas podem levar a uma boa geração de portadores de carga, indicando que não há muita perda de energia em forma radiativa. Os resultados da caracterização elétrica apresentaram valores máximos de PCE de 1,31%, com densidade de corrente de curto circuito de 5,01mA/cm², tensão de circuito aberto de 0,91V e fator de preenchimento de 35,36%.



CONCLUSÕES

As medidas de absorção mostraram que os espectros de ambas as misturas absorvem em todo o espectro de luz solar visível, aproveitando ao máximo as regiões de maior intensidade luminosa. As medidas de emissão revelaram a supressão da fotoluminescência em ambas as misturas, indicando uma melhor coleta das cargas geradas. Por fim, a caracterização elétrica mostrou que é possível desenvolver células livres de moléculas de fulereno, restando apenas a otimização da coleta de carga para uma maior eficiência.

REFERÊNCIAS

- [1] M.C. Scharber, N.S. Sariciftci, Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. *Progress in Polymer Science*, 38, 1929–1940, 2013
- [2] S. Sharma et al. Improved All-Polymer Solar Cell Performance of n-Type Naphthalene Diimide–Bithiophene P(NDI2OD-T2) Copolymer by Incorporation of Perylene Diimide as Coacceptor. *Macromolecules*, 49, 8113–8125, 2016.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Laboratório de Dispositivos e Nanoestruturas (DINE) da Universidade Federal do Paraná (UFPR), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAP-DF).



Estudo sobre materiais orgânicos buscando seu uso em células solares

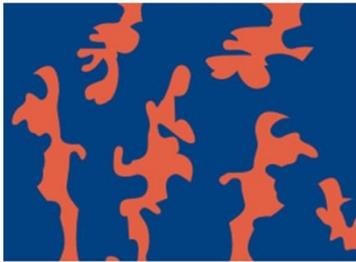
L. C. de Souza; P. P. B. Silva; A. M. Ceschin
Departamento de Engenharia Elétrica

Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Brasília - DF, Brasil
canedolallamand@gmail.com

INTRODUÇÃO

Devido à contínua busca por maiores eficiências de conversão energética no contexto da geração fotovoltaica, diversas tecnologias de fabricação de dispositivos eletrônicos têm surgido. Em especial, a técnica de fabricação por filmes-finos tem se mostrado bastante atraente frente à forma tradicional que utiliza wafers de silício cristalino (c-Si), por utilizar menos material e não requisitar um manejo tão complexo da matéria prima, o que a torna mais prática e barata.

Dessa forma, o trabalho feito representa um estudo acerca da síntese e caracterização de células solares a partir da tecnologia mencionada e da utilização de polímeros, de forma a baratear ainda mais os dispositivos criados, além de conferir a eles características típicas de materiais orgânicos, tais como flexibilidade e maleabilidade. Para tal, optou-se por uma heterojunção (exemplificada na figura 1) PVK/N2200 como camada ativa.



■ Donor ■ Acceptor

Figura 1 – Exemplo de interface doador/aceitador em filmes de heterojunção de polímeros.

[FONTE: Rafiquea, Saqib; Abdullaha, Shahino Mah; Sulaimana, Khaulah; Iwamoto, Mitsumasa; "Fundamentals of bulk heterojunction organic solar cells: an overview of stability/degradation issues and strategies for improvement," Renewable and sustainable energy reviews, 84 (2018), pp. 43-53]

METODOLOGIA

O trabalho foi feito em duas partes:

Na primeira, foram fabricadas células solares orgânicas de filme fino, formadas por heterojunção PVK/N2200 como camada ativa. Após o preparo das soluções, a deposição dos filmes no substrato foi feita pela técnica de *spin-coating*. A partir daí, o dispositivo era finalizado com a deposição de pasta de prata por *casting* seguido de tratamento térmico, para uso como camada condutora da célula. A figura 2 ilustra as diferentes camadas da célula.

Na segunda, foram feitas diferentes análises para conseguir uma caracterização razoável do dispositivo. As análises feitas foram: (i) medida de espessura, a partir do equipamento perfilômetro; (ii) levantamento do espectro de frequências a serem absorvidas pela célula, pelo aparelho UV-VIS; (iii) caracterização elétrica e esboço da curva corrente por tensão, a partir do equipamento PSMU; (iv) análise de fase e morfologia pelo aparelho AFM.

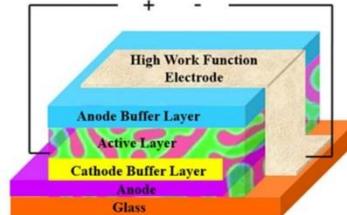


Figura 2 – Estrutura da célula solar orgânica desenvolvida em camadas de filmes finos.

[FONTE: Yan, Cenqi; Barlow, Stephen; Wang, Zhaohui; Yan, He; Jen, Alex K.-Y.; Marder, Seth R.; Zhan, Xiaowei; "Non-fullerene acceptors for organic solar cells" Nat. Rev. Mats., vol. 3, no. 18003, pp. 2. 2018.]

RESULTADOS

Os resultados obtidos podem ser explicitados a partir dos dados coletados em cada uma das análises mencionadas.

A respeito da espessura (i), as medidas feitas se mostram bastante razoáveis, já que alguns dispositivos fabricados apresentaram valores próximos a 200nm, que é a espessura adequada para uma boa absorção de luz, conforme consta na literatura. A tabela 1 apresenta os dados de espessura obtidos para cada filme de proporção dos polímeros e rotação no momento da deposição específicos.

Tabela 1 – Espessuras médias de cada filme medidas no perfilômetro

Proporção / Rotação	1000 RPM	1500 RPM	2000 RPM
PVK 1:0 N2200	35 nm	30 nm	35 nm
PVK 0:1 N2200	63 nm	65 nm	59 nm
PVK 3:1 N2200	141 nm	111 nm	99 nm
PVK 1:3 N2200	169 nm	147 nm	123 nm

Sobre o espectro de frequências da luz absorvida pela célula (ii), revelou-se que a mistura entre um polímero que absorve boa parte do espectro visível (N2200) e outro com pouca absorção nessa mesma faixa (PVK) gerou um filme com melhor absorção do que o relativo ao N2200 puro, já que os picos de absorção de ambos os filmes dos solutos quando puros foram recrudescidos. A figura 3 ilustra o espectro de absorção do filme correspondente à proporção PVK 1:3 N2200, que foi o que apresentou um resultado mais satisfatório.

Em relação à caracterização elétrica (iii), observou-se que o dispositivo fabricado apresenta a curva característica de corrente por tensão similar às de junções p-n que devem estar presentes nas células fotovoltaicas. A curva Corrente versus Tensão para os filmes depositados à diferentes velocidades de rotação pode ser vista na figura 4.



Figura 3 – Espectro de absorção do filme PVK 1:3 N2200 em diferentes velocidades de deposição.

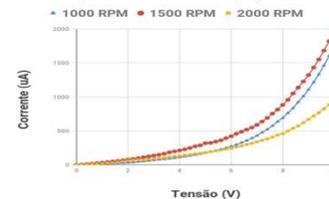


Figura 4 – Curva característica IxV dos dispositivos fabricados com a estrutura Vidro/FTO/PEDOT:PSS/PVK:N2200/ZnO-Al/Ag.

Já na análise de microscopia atômica (iv), a presença da separação de fase necessária para proporcionar o efeito fotovoltaico foi evidenciada, bem como a razoável regularidade da superfície dos filmes. A figura 5 apresenta morfologia e fase dos filmes.

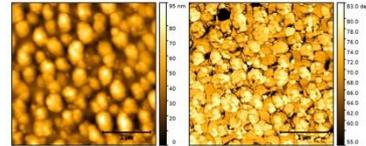


Figura 5 – Imagens da morfologia e da fase dos filmes finos com proporção PVK 1:3 N2200 depositados em vidro à rotação de 1000 RPM.

CONCLUSÃO

A partir das análises feitas, pôde-se observar que a mistura possui um espectro de absorção que abrange uma larga faixa do espectro de radiação solar, além de perceber que existe afinidade entre os dois materiais. Além disso, a presença da separação de fase nas amostras – característica fundamental para que ocorra o efeito fotovoltaico – permite concluir que essa mistura pode ser usada como camada ativa.

Com maior destaque, pode-se citar o filme criado a partir da solução com proporção PVK 1:3 N2200 com deposição por *spin-coating* à rotação de 1000RPM, que foi o filme que apresentou os melhores resultados nas análises feitas. Em suma, a heterojunção PVK/N2200 é passível de ser utilizada no desenvolvimento de células fotovoltaicas como alternativa à matéria prima tradicional.