



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ADRIANA RIBEIRO DA SILVA AMORIM**

**ESTUDO DA MORFOLOGIA DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS  
DE HETEROJUNÇÃO DE VOLUME BASEADOS EM P3HT:PCBM**

Recife  
2018

**ADRIANA RIBEIRO DA SILVA AMORIM**

**ESTUDO DA MORFOLOGIA DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS  
DE HETEROJUNÇÃO DE VOLUME BASEADOS EM P3HT:PCBM**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Celso Pinto de Melo

Recife

2018

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

A524e Amorim, Adriana Ribeiro da Silva  
Estudo da morfologia de dispositivos fotovoltaicos orgânicos de heterojunção de volume baseados em P3HT:PCBM / Adriana Ribeiro da Silva Amorim. – 2018.  
72 f.: il., fig.

Orientador: Celso Pinto de Melo  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Física. Recife, 2018.  
Inclui referências.

1. Física da matéria condensada e de materiais. 2. Células de heterojunção de volume. 3. Caracterização morfológica. 4. Octanoditiol. I. Melo, Celso Pinto de (orientador). II. Título.

530.4            CDD (22. ed.)            UFPE-FQ 2019-50

ADRIANA RIBEIRO DA SILVA AMORIM

**ESTUDO DA MORFOLOGIA DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS  
DE HETEROJUNÇÃO DE VOLUME BASEADOS EM P3HT:PCBM**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Física.

Aprovada em: 14/08/2018.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Celso Pinto de Melo  
Orientador  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Edilson Lucena Falcão Filho  
Examinador Interno  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Severino Alves Júnior  
Examinador Externo  
Universidade Federal de Pernambuco

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me dado forças para superar esse desafio.

À minha família que sempre me apoiou e são as pessoas que convivem (me aturam) no dia a dia.

Ao meu noivo, Ielyson Melo, por sempre me incentivar, dar carinho, ser meu companheiro e ombro amigo de todas as horas.

Ao meu orientador, Celso Pinto de Melo, por me aceitar como orientanda. Ao longo do período do mestrado passei a admirá-lo, entre tantas qualidades, por sua inteligência, integridade e dedicação ao trabalho.

Aos professores que me ensinaram na pós-graduação, com os quais tive a honra de aprender um pouco mais de Física, foram eles: Antônio Azevedo, Ernesto Raposo, Sérgio Coutinho, Antônio Murilo e Fernando Machado.

A todos os companheiros do laboratório de Polímeros Não-Convencionais, em especial Yuri Barros e Macário Gonçalves, pois estavam diretamente envolvidos com a minha pesquisa.

Aos técnicos externos, João Carlos e Marcos, e aos técnicos e funcionários do Departamento de Física – Alexandra, Sérgio, Carlos, entre outros – que sempre foram solícitos.

Às instituições de fomento ao ensino e à pesquisa, que possibilitaram minha dedicação exclusiva ao mestrado durante os dois anos de vigência da bolsa.

E a todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta para a conclusão deste trabalho.

*Você não sabe o quanto eu caminhei  
Pra chegar até aqui  
Percorri milhas e milhas [...]*

(GARRIDO *et al.*, 1998)

## RESUMO

A energia solar fotovoltaica se destaca dentre as energias alternativas por apresentar um grande potencial energético. Comercialmente, os dispositivos fotovoltaicos mais encontrados são aqueles à base de silício. No entanto, as células fotovoltaicas orgânicas aparecem como uma atraente alternativa, pois a seu baixo custo conciliam características como flexibilidade, leveza e demanda de um fácil processo de fabricação, muito embora, por outro lado, apresentem baixa eficiência de conversão energética e curto tempo de vida útil. Sabendo que os fatores morfológicos desempenham um papel importante na eficiência dos dispositivos finais, a proposta deste projeto se baseia na investigação da variação morfológica dos filmes finos de P3HT:PCBM, segundo dois parâmetros de preparação: velocidade de deposição, 2000 rpm e 4000 rpm, e o uso ou não do octanoditiol com solvente aditivo. Analisamos as características ópticas por espectroscopia de UV-Vis e as características morfológicas a partir da microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nos espectros UV-Vis, o pico em 454 nm da transição  $\pi$ - $\pi^*$  do P3HT não sofreu qualquer deslocamento, indicando não ter havido modificação na densidade de defeitos conformacionais ou na interação entre as cadeias do polímero doador. As alterações nesses espectros se devem simplesmente à variação na intensidade de absorção, que se torna maior quando se emprega o solvente aditivo ou velocidades mais baixas. As imagens de MEV mostraram superfícies mais homogêneas na velocidade de 2000 rpm, sendo que o efeito do octanoditiol é mais significativo na velocidade de 4000 rpm. Da microscopia de força atômica, extraímos os valores da rugosidade da camada ativa depositada, sendo possível perceber que baixas velocidades de rotação e o uso do octanoditiol levam a uma maior rugosidade dos filmes de P3HT:PCBM, o que pode ser benéfico para a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos, uma vez que aumenta a área de contato na interface com o eletrodo metálico, levando a um incremento na coleta de portadores de carga. Fizemos ainda a caracterização elétrica D.C.; entretanto, as curvas J-V dos dispositivos fotovoltaicos apresentaram um comportamento ôhmico, o qual diferente dos resultados previstos teoricamente ou dos encontrados na literatura. Como perspectivas, ambicionamos investigar as possíveis falhas no processo de confecção do dispositivo e, assim, obter

as curvas JxV características das células fotovoltaicas, o que possibilitaria a determinação do coeficiente de conversão energética.

**Palavras-chave:** Células de heterojunção de volume. Caracterização morfológica. P3HT:PCBM. Octanoditiol.

## ABSTRACT

Due to its large energetic potential, photovoltaic solar energy stands out among the different alternative energies. Commercially, the most common photovoltaic devices are those based on silicon. However, in recent years organic photovoltaic cells have appeared as an attractive possibility, not only because of its low cost, but also for combining characteristics such as flexibility, light weight and easy manufacturing process; however, on the other hand, they have low energy conversion efficiency and a short lifespan. Since the final efficiency of a device depends on its morphological structure, in this work we investigated the effect of controlled changes in two preparation parameters, the deposition rate (2000 rpm and 4000 rpm) and use or not of octanedithiol with additive solvent, on the structure of thin films of P3HT:PCBM. We analyzed the effect of these changes on the optical characteristics by UV-Vis spectroscopy and on the morphological characteristics by atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). In the UV-Vis spectra, we found that the 454 nm peak of the  $\pi$ - $\pi$  transition of P3HT did not undergo any displacement, indicating that there was no change in the density of conformational defects or in the interaction between the donor polymer chains. The changes in the spectra are simply due to the variation in the intensity of absorption, which becomes greater when employing the additive solvent or lower speeds. The SEM images showed more homogeneous surfaces at the speed of 2000 rpm, with the effect of octanedithiol being more significant at the speed of 4000 rpm. From the AFM images, we extracted the roughness values of the deposited layer, when we determined that the adoption of low speeds combined to the use of octanedithiol lead to a higher roughness of P3HT:PCBM films, which can be beneficial to the efficiency of the photovoltaic devices. We also performed the electrical characterization D.C., however the J-V curves of the photovoltaic devices presented a behavior different from those theoretically predicted or other experimental results. As future perspective for continuation of this work, we consider the investigation of possible flaws in the process we adopted, allowing to obtain the characteristic JxV curves of the photovoltaic cells, and hence determining the energy conversion coefficient.

**Keywords:** Bulk heterojunction cells. Morphological characterization. P3HT:PCBM. Octanedithiol.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição da geração de energia elétrica no Brasil de acordo com os tipos de empreendimentos em operação.....	15
Figura 2 – Evolução temporal das eficiências de células solares. ....	16
Figura 3 – Etapas do processo de conversão fotovoltaica numa célula solar de heterojunção de volume baseada numa blenda de polímero conjugado:fulereno. ....	22
Figura 4 – Esquema da criação de um éxciton pela incidência de um fóton, com os esquemas (a) por camadas e (b) de níveis energéticos. ....	23
Figura 5 – Regiões absorvidas e desperdiçadas do espectro solar para diferentes valores de bandgaps. ....	24
Figura 6 – Etapa de difusão do éxciton para a interface doador:aceitador, com os esquemas (a) por camadas e (b) de níveis energéticos. ....	24
Figura 7 – Etapa de dissociação do éxciton para a interface doador:aceitador, com os esquemas (a) por camadas e (b) de níveis energéticos. ....	25
Figura 8 – Etapa de transporte e coleta de cargas nos eletrodos com os esquemas (a) por camadas e (b) de níveis energéticos. ....	26
Figura 9 – Esquema das etapas do efeito fotovoltaico em semicondutores orgânicos e os mecanismos de perda. ....	27
Figura 10 – Comparação entre o comportamento de um dispositivo solar fotovoltaico no escuro e sob iluminação. ....	28
Figura 11 – Curva JxV característica para dispositivos fotovoltaicos sob iluminação com identificação do ponto de máxima potência. ....	29
Figura 12 – Comparação entre diferentes padrões da radiação solar incidente. ....	30
Figura 13 – Esquema da estrutura de uma célula solar de heterojunção de volume baseada em P3HT:PCBM. ....	31
Figura 14 – Estrutura química dos polímeros doadores mais empregados em aplicações fotovoltaicas. ....	32
Figura 15 – Estrutura química de polímeros mais comumente empregados como material aceitador de elétrons em aplicação fotovoltaica. ....	33
Figura 16 – Esquema do papel do solvente aditivo na organização dos materiais na blenda de heterojunção de volume num sistema PCPDTBT:PC71BM. ....	34
Figura 17 – Esquema das camadas do dispositivo fotovoltaico. ....	37
Figura 18 – Estrutura química do PEDOT:PSS. ....	38
Figura 19 – Estruturas químicas dos materiais doador (P3HT) e aceitador (PCBM). ....	40
Figura 20 – Montagem experimental para preparação da blenda polimérica. ....	41
Figura 21 – Processo de corte para obtenção dos substratos de 2,5cm x 2,5cm. ....	42
Figura 22 – Fixação da máscara sobre os substratos de vidro cobertos com ITO utilizando uma prensa térmica para a definição do design do anodo. ....	42
Figura 23 – Ilustração do procedimento para definição do eletrodo transparente de ITO. ....	43
Figura 24 – Imagem da infraestrutura para a deposição por spin coating na glovebox. ....	44
Figura 25 – Ilustração da etapa de deposição por spin coating. ....	45
Figura 26 – Etapa de deposição dos filmes metálicos. ....	46

Figura 27 – Etapa de deposição dos filmes metálicos de alumínio.....	47
Figura 28 – Espectro eletromagnético, com ênfase para a região do visível.....	48
Figura 29 – Efeito da energia de radiação eletromagnética nos modos de uma molécula.....	49
Figura 30 – Diferentes tipos de transições.....	49
Figura 31 – Parâmetros da lei de Beer-Lambert.....	50
Figura 32 – Esquema do princípio de funcionamento de um espectrômetro de feixe duplo. ....	51
Figura 33 – Aparato experimental para obtenção dos espectros UV-Vis. ....	51
Figura 34 – Esquema de funcionamento de um microscópio de força atômica. ....	52
Figura 35 – Microscopia de força atômica utilizado nas medidas de superfícies das amostras. .....	53
Figura 36 – Esquema de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura.....	55
Figura 37 – Montagem experimental para a obtenção das micrografias de MEV. ....	56
Figura 38 – Espectros UV-Vis dos filmes poliméricos de PEDOT:PSS/P3HT:PCBM.....	58
Figura 39 – Micrografia de MEV da camada ativa dos filmes de P3HT:PCBM.....	60
Figura 40 – Comparação entres as topografias por AFM da superfície dos filmes P3HT:PCBM. .....	61
Figura 41 – Comparação entre as imagens de fase e imagens topográficas por AFM para os filmes de P3HT:PCBM. ....	62
Figura 42 – Comparação entres as topografias por AFM da superfície dos filmes de P3HT. ....	63
Figura 43 – Curva JxV do dispositivo fotovoltaico de heterojunção de volume com estrutura de ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al. ....	64

## LISTA DE ABREVIATURAS

AM	<i>Air-Mass</i>
BHJ	<i>Bulk Heterojunction</i> Heterojunção de volume
C <sub>60</sub>	<i>Buckminsterfullerene</i>
DCB	Diclorobenzeno
ITO	<i>Indium tin oxide</i> Óxido de estanho dopado com índio
FTO	<i>Fluorated tin oxide</i> Óxido de estanho dopado com flúor
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> Mais alto orbital molecular ocupado
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> Mais baixo orbital molecular desocupado
P3HT	<i>poly(3-hexylthiophene)</i> Poli(3-hexiltiofeno)
PEDOT:PSS	<i>poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)</i>
PCBM	<i>[6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester</i> Éster metílico do ácido [6,6]-fenil-C61-butírico

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS.....</b>	<b>20</b>
2.1	EFEITO FOTOVOLTAICO.....	20
2.2	PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DAS CÉLULAS SOLARES .....	22
<b>2.2.1</b>	<b>Geração de éxciton.....</b>	<b>22</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Difusão de éxcitons.....</b>	<b>24</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Dissociação do éxciton em cargas livres .....</b>	<b>25</b>
<b>2.2.4</b>	<b>Transporte e Coleta de Cargas.....</b>	<b>26</b>
2.3	CURVA JxV CARACTERÍSTICA DE UM DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO.....	27
<b>2.3.1</b>	<b>Espectro Padrão <i>Air Mass</i> .....</b>	<b>29</b>
2.4	ARQUITETURA DE HETEROJUNÇÃO DE VOLUME .....	30
2.5	MATERIAIS ACEITADORES E DOADORES .....	32
2.6	MODIFICAÇÃO MORFOLÓGICA DAS CÉLULAS FOTOVOLTAICAS .....	33
<b>2.6.1</b>	<b>Solvente aditivo .....</b>	<b>34</b>
<b>2.6.2</b>	<b>Velocidade de rotação do <i>spin coating</i> .....</b>	<b>35</b>
2.7	ÁREA FOTOVOLTAICA NO GRUPO DE POLÍMEROS NÃO- CONVECIONAIS .....	35
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO .....</b>	<b>37</b>
3.1	MATERIAIS .....	37
<b>3.1.1</b>	<b>ITO – eletrodo transparente.....</b>	<b>38</b>
<b>3.1.2</b>	<b>PEDOT:PSS – camada transportadora de buracos .....</b>	<b>38</b>
<b>3.1.3</b>	<b>P3HT – polímero doador .....</b>	<b>39</b>
<b>3.1.4</b>	<b>PCBM – polímero aceitador .....</b>	<b>40</b>
3.2	PREPARAÇÃO DAS BLENDS POLIMÉRICAS .....	41
3.3	PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS .....	41
<b>3.3.1</b>	<b>Obtenção dos substratos e decapagem do ITO.....</b>	<b>41</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Limpeza dos substratos.....</b>	<b>43</b>

3.4	DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS POLIMÉRICOS POR <i>SPIN COATING</i> ...	44
3.5	DEPOSIÇÃO DO ELETRODO DE ALUMÍNIO POR <i>SPUTTERING</i> .....	45
<b>4</b>	<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....</b>	<b>48</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA .....	48
4.2	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....	52
4.2.1	<b>Microscopia de Força Atômica - AFM.....</b>	<b>52</b>
4.2.2	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV .....</b>	<b>54</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>57</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA .....	57
5.2	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....	59
5.2.1	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura .....</b>	<b>59</b>
5.2.2	<b>Microscopia de Força Atômica.....</b>	<b>61</b>
5.3	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA .....	63
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>65</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>67</b>

## 1 INTRODUÇÃO

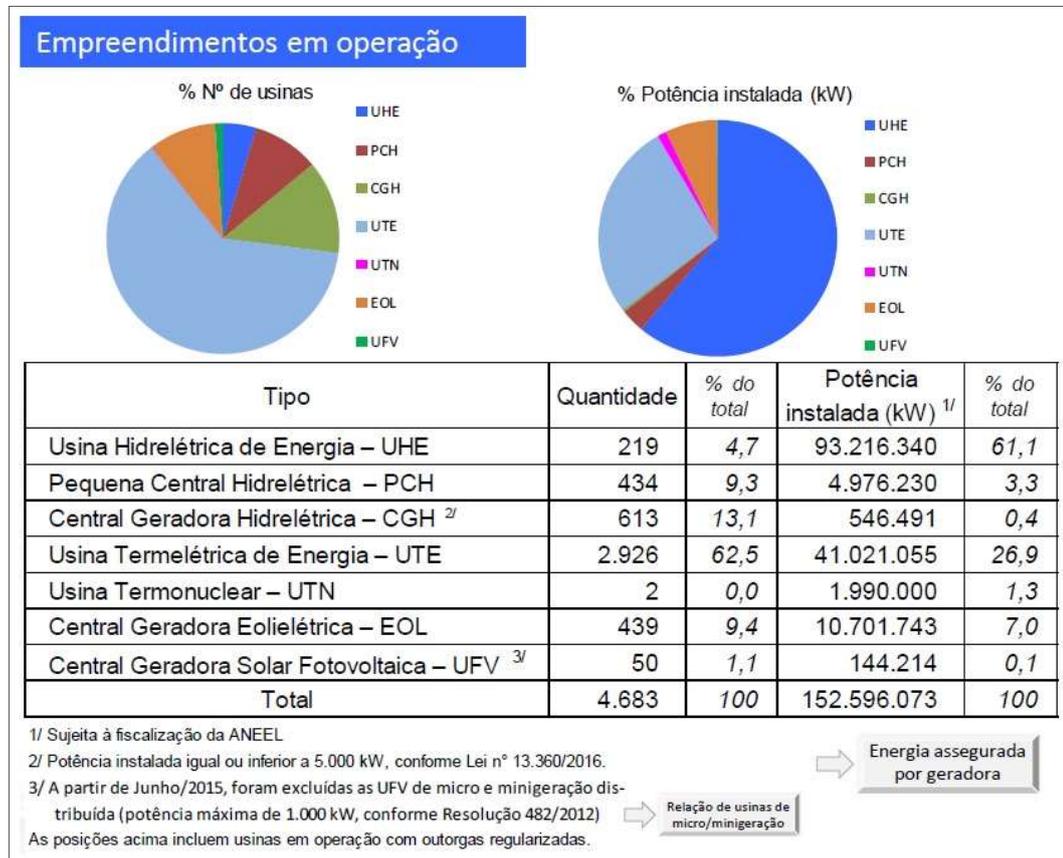
Nos dias de hoje, a crescente demanda por energia e a preocupação com o desenvolvimento sustentável vêm aumentando o interesse pela exploração de energias alternativas, que apresentam um grande potencial para suprir as necessidades energéticas mundiais e minimizar os impactos ambientais. Seu uso, em vez dos combustíveis fósseis, pode resultar na redução da emissão de toneladas de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Além disso, as reservas dos combustíveis fósseis, que são limitadas, estão se tornando escassas devido ao aumento no consumo, o qual acompanha o crescimento da população mundial, atualmente em torno de 7 bilhões de pessoas. Segundo o último relatório demográfico da Organização das Nações Unidas, a expectativa é de que em 2050 existam 9,8 bilhões de habitantes no mundo (ONU, 2017), o que acarretará um aumento significativo na necessidade de novas fontes energéticas.

No que tange à produção de energia elétrica, as fontes renováveis aparecem como uma interessante alternativa. E, dentre elas, a energia solar fotovoltaica, que apresenta um grande potencial energético, destaca-se como uma das mais promissoras. Conforme a Agência Internacional de Energia (IEA, 2014), a quantidade de radiação provinda do Sol que atravessa a atmosfera terrestre seria suficiente para suprir todas as demandas energéticas na Terra. Ademais, o seu aproveitamento é possível em todo o planeta, mesmo que de maneira sazonal em algumas regiões.

O Brasil situa-se numa posição geográfica favorável para a exploração da energia solar, uma vez que grande parte do seu território se encontra próximo à linha do Equador, onde a incidência da luz solar perdura durante todos os dias do ano, com alta intensidade e com os raios solares atingindo quase que perpendicularmente a superfície. Em especial, a região Nordeste brasileira apresenta um dos maiores valores globais de irradiação solar, com uma baixa variabilidade anual, graças ao clima semiárido que confere uma estabilidade climática de baixa nebulosidade e alta incidência de irradiação solar. Não obstante, como se pode ver na Figura 1.1, essa fonte de energia ainda não é muito explorada em nosso país. Os dados da ANEEL

(2017) indicam que somente 0,1% da potência instalada no território brasileiro provém de centrais geradoras solares fotovoltaicas.

**Figura 1 – Distribuição da geração de energia elétrica no Brasil de acordo com os tipos de empreendimentos em operação. Junho – 2017.**



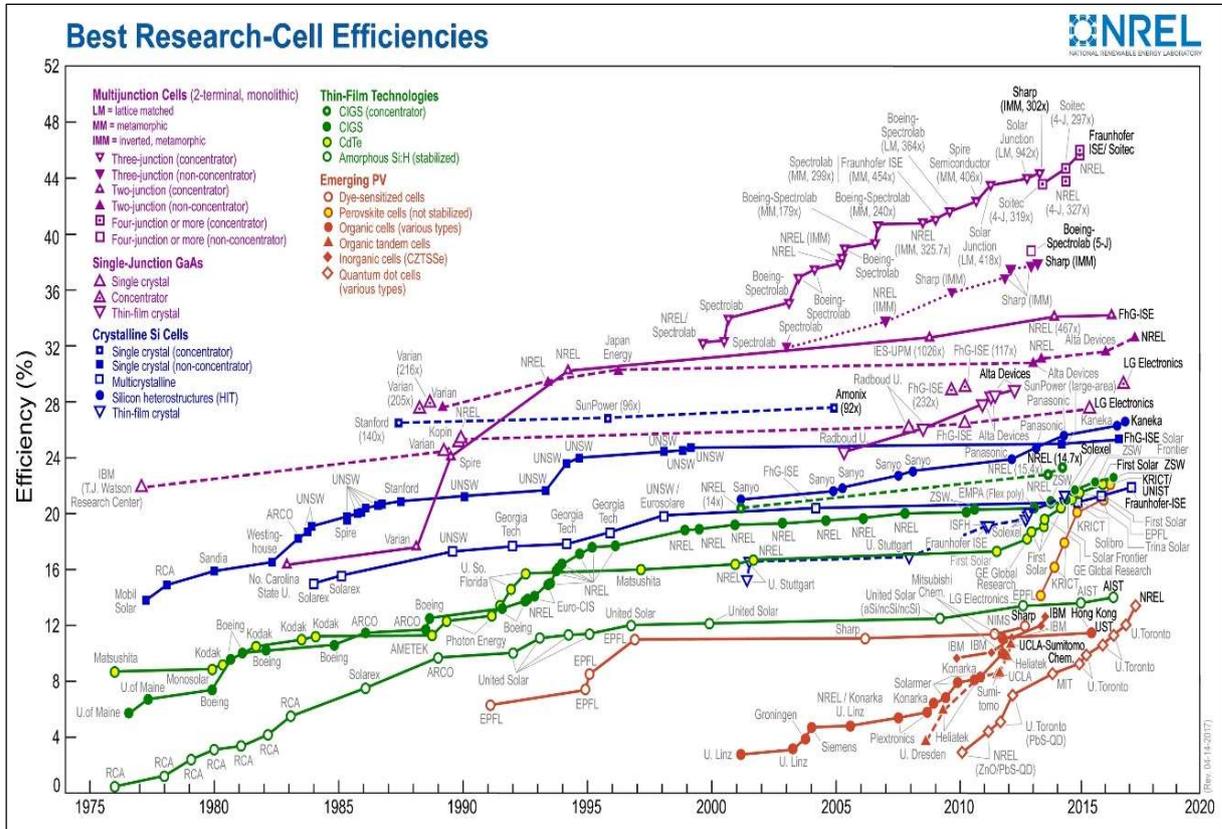
Fonte: Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL, 2017.

De forma geral, no mundo, o percentual de energia de origem fotovoltaica, embora maior do que no Brasil, alcança cifras relativamente baixas, se comparadas com o potencial que esse tipo de energia pode fornecer.

Os fatores que limitam o uso da energia fotovoltaica são seu alto custo e a baixa eficiência energética quando comparada às demais fontes de energia. Nas últimas décadas, esse tema passou a ser objeto de intensas pesquisas e alguns avanços significativos foram conseguidos. Analisando a evolução temporal da eficiência na Figura 1.2, percebe-se que houve um substancial aumento no rendimento energético. Por exemplo, em 2017, com base a uma arquitetura de multijunção chegou-se a uma célula com um recorde de eficiência de 46%; porém, tais dispositivos ainda não estão disponíveis para pronta aplicação comercial. Outro ponto negativo é o curto tempo de vida útil das células solares, por conta da baixa

estabilidade, que se deve a fatores como a degradação devido à exposição ao oxigênio do ar, altas temperaturas e umidade (CHENG; ZHAN, 2016).

Figura 2 – Evolução temporal das eficiências de células solares.



Fonte: Laboratório Nacional de Energia Renovável – NREL, 2017.

Comercialmente, os dispositivos fotovoltaicos mais encontrados são aqueles feitos à base de silício, que normalmente apresentam fator de conversão energética próximo a 20% (LU et al, 2015); ocorre, porém, que seu elevado custo, quando comparado com outras fontes de energia, representa uma desvantagem que impede o seu uso em larga escala. Uma alternativa para reduzir os gastos na produção é utilizar semicondutores orgânicos.

As células fotovoltaicas baseadas em polímeros orgânicos cumprem os requisitos de baixo custo de produção, com possibilidade de apresentarem uma grande área superficial para uma maior coleta de luz solar. Além das vantagens econômicas, os materiais orgânicos ainda possuem baixo peso específico e contam com a flexibilidade mecânica dos materiais plásticos, o que pode se tornar útil para aplicações em superfícies curvas, seja de uso interno ou externo (BRABEC et al, 2003).

Muito embora as células solares orgânicas tenham ganhado grande notoriedade recentemente, elas ainda exibem um baixo rendimento energético – de até 11% para junções simples e 12% para arquitetura *tandem* em dispositivos de pequenas áreas (CHENG; ZHAN, 2016) – o que se constitui em um ponto negativo que as fazem ser menos utilizadas do que as inorgânicas.

Destarte, o uso de semicondutores orgânicos acarreta num *trade-off*: por um lado, as características peculiares supracitadas, tais como flexibilidade, leveza, fácil processo de fabricação e baixo custo (comparado ao silício), despertam grande interesse; por outro lado, o baixo coeficiente de conversão energética se apresenta como um grande entrave.

Com o objetivo de tornar as células orgânicas mais competitivas, esforços vêm sendo empregados para melhorar sua eficiência a partir da modificação de uma diversidade de fatores de preparação e processamento, como a busca por novos polímeros, <sup>1</sup>regiorregularidade do material doador, proporção entre polímero doador e aceitador da camada ativa, escolha do solvente hospedeiro a ser empregado, adição de solventes aditivos, utilização (ou não) de tratamentos térmicos, dentre outros (DANG et al, 2013).

A proporção entre doador e aceitador interfere na separação de fase entre eles e na morfologia dos filmes da camada ativa, afetando, como consequência, a eficiência do dispositivo (KADEM; HASSAN, 2015). A concentração do aceitador deveria ser alta para garantir um transporte eficiente de portadores de carga em direção aos eletrodos, estabelecendo caminhos para percolação e criando redes condutoras do material aceitador dentro da <sup>2</sup>blenda polimérica. Entretanto, em dispositivos baseados em P3HT:PCBM, moléculas de PCBM terminam por interromper a cristalinidade do P3HT durante o processo de formação dos filmes. Para níveis equilibrados dos cristais de P3HT e dos agregados de PCBM, as redes altamente percoladas fornecem rotas de transporte de carga e buraco equilibradas nos filmes finos, resultando em células solares mais eficientes (CHIU et al, 2010).

---

<sup>1</sup> A regiorregularidade de um polímero mede a extensão em que a amostra pode ser considerada uma única espécie molecular. No polímero doador que utilizaremos (P3HT), a regiorregularidade mede quão perfeita é a alternância dos locais alquilados e não alquilados nos anéis de tiofeno (DANG *et al*, 2013).

<sup>2</sup> A blenda polimérica é a mistura física de dois polímeros, mantendo uma separação de fase entre eles. Não devemos confundir-la com o copolímero, que são polímeros formados por diferentes monômeros.

O solvente hospedeiro é outra variável importante, porquanto impacta fortemente no arranjo estrutural da camada ativa, melhorando a separação das fases ou aumentando a cristalinidade dos polímeros. Ruderer e colaboradores (2011) verificaram que dispositivos fotovoltaicos preparados com clorofórmio tinham um desempenho muito pior (seis vezes menor) comparados às células solares feitas com clorobenzeno, tolueno ou xileno. A diferença no desempenho foi explicada pela morfologia da camada ativa, pois o uso desses três últimos solventes, ao contrário do clorofórmio, favorecia um acúmulo de P3HT próximo ao eletrodo coletor de buracos.

Mas a escolha do solvente hospedeiro varia com os poliméricos envolvidos. Num sistema baseado em PCDTBT:PC<sub>70</sub>BM, por exemplo, dispositivos preparados com diclorobenzeno exibiram um fator de conversão energética superior aos preparados com clorobenzeno. Ao analisar a morfologia da blenda, percebeu-se que o DCB induzia redes percoladas melhor conectadas e promovia uma separação de fase em nanoescala (PARK et al., 2009).

A morfologia dos filmes também se vê alterada com o uso de um solvente aditivo, diferente do solvente hospedeiro, que é adicionado em pequenas proporções a este. Em geral, o solvente aditivo apresenta duas características fundamentais: possui um ponto de ebulição mais alto do que o solvente hospedeiro e dissolve seletivamente agregados dos fulerenos. Permitindo, assim, uma melhor intercalação das moléculas do polímero aceitador entre os domínios do doador, melhorando a morfologia da camada ativa, devido à formação de uma rede mais interpenetrada (LOU et al., 2011).

Com todos esses exemplos, percebemos que existe uma gama de variáveis, e que qualquer sutil alteração pode produzir dispositivos fotovoltaicos com resultados bastante díspares em relação à eficiência.

Apesar da variedade de fatores amplamente discutidos na literatura, a otimização concomitante de vários deles aparece com uma alternativa promissora para um estudo mais detalhado. Ao invés de focar no desenvolvimento de novos polímeros com pequeno *bandgap*, essa pesquisa buscou ajustar alguns fatores que interferem na morfologia das blendas de BHJ baseadas em P3HT:PC<sub>61</sub>BM, uma vez que os fatores morfológicos desempenham um papel importante na eficiência dos dispositivos resultantes (HUANG et al., 2014).

A proposta do presente projeto se baseia na investigação da variação morfológica dos filmes finos de P3HT:PCBM mediante análise fatorial do tipo 2<sup>2</sup>,

selecionando dois parâmetros de preparação (velocidade de deposição e uso do octanoditiol com solvente aditivo). A relevância desse estudo consiste em que esses filmes podem constituir a camada ativa de uma célula fotovoltaica orgânica baseada numa arquitetura de heterojunção de volume.

Esta dissertação está dividida em seis capítulos. No atual Capítulo 1 temos a introdução, que traz uma investigação sucinta, a motivação e descreve o objetivo geral do trabalho. O Capítulo 2 faz uma revisão sobre as células fotovoltaicas, com os processos internos que levam à geração da fotocorrente, seu comportamento característico, uma breve abordagem da arquitetura utilizada neste trabalho, entre outros. No Capítulo 3, abordaremos as técnicas de caracterizações óptica e morfológica das amostras. O Capítulo 4 apresenta os materiais utilizados e a disposição experimental, assim como as etapas para a preparação dos dispositivos fotônicos. Na sequência, o Capítulo 5 traz os resultados das caracterizações dos filmes finos poliméricos que foram preparados com diferentes parâmetros. E, por último, no Capítulo 6 apresentamos as conclusões dos resultados apresentados no capítulo anterior e falaremos das perspectivas para trabalhos futuros.

## 2 CÉLULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS

### 2.1 EFEITO FOTOVOLTAICO

Se dá o nome de efeito fotovoltaico ao fenômeno no qual um material absorve luz e a converte em energia elétrica. Ele foi observado pela primeira vez em 1839, durante algumas experiências realizadas pelo físico francês Alexandre-Edmond Becquerel, que, ao submergir os eletrodos de platina cobertos com brometo de prata ou cloreto de prata em um eletrólito, observou que uma fotocorrente era produzida quando se iluminava a solução aquosa (SPANGGAARD; KREBS, 2004). Essa descoberta despertou interesse pela área e diversas pesquisas foram levadas a cabo para a produção de eletricidade às expensas da luz solar. Algumas décadas depois, Adams e Day (1877) construíram o primeiro dispositivo sólido à base de selênio, com uma eficiência de 0,5%.

No entanto, a área de conversão fotovoltaica só começou a se desenvolver efetivamente a partir da primeira metade do século XX, graças a um conjunto de avanços científicos que ocorreram, tais como a explicação do efeito fotoelétrico (em 1905, por Albert Einstein), o advento da mecânica quântica e o subsequente surgimento da teoria de bandas e da física de semicondutores, além das técnicas de purificação e dopagem associado ao transistor de silício (VALLÊRA; BRITO, 2006).

A primeira célula solar inorgânica razoavelmente eficiente foi desenvolvida pelos laboratórios Bell no ano de 1954, tendo como base o silício e apresentando uma eficiência de 6%. Logo em seguida, entre outubro de 1955 e março de 1956, o primeiro módulo de silício para conversão fotovoltaica em uso externo foi colocado em operação em caráter experimental, servindo como fonte de alimentação para uma rede de telefonia local na cidade de Americus na Georgia, EUA. Nos anos seguintes, a produção de energia fotovoltaica veio a ser fortemente impulsionada pela corrida espacial. Ocorre, porém, que a ameaça de uma crise energética nos Estados Unidos da América, na década de 1970, fez com que os esforços fossem direcionados da área fotovoltaica para o desenvolvimento de aplicações terrestres de baixo custo (GREEN, 2005).

A área de energia fotovoltaica orgânica experimentou um desenvolvimento inicial nos anos 1950, quando os primeiros dispositivos orgânicos com uma estrutura de única camada foram construídos. Porém, esses dispositivos apresentavam valores de eficiência irrisórios (em torno de 0,1%), uma vez que nesse tipo de material a energia térmica à temperatura ambiente não é suficiente para dissociar o éxciton fotoinduzido em portadores de cargas livres (LI et al., 2015).

Para superar essa deficiência, em meados da década de 90, Tang e colaboradores introduziram o conceito de bicamada, ao adicionar um outro material (chamado aceitador de elétrons) com alta afinidade eletrônica. A célula fotovoltaica foi construída usando ftalocianina de cobre (CuPc) e um derivado de tetra-carboxilato de perileno (PV); os eletrodos utilizados foram o óxido de estanho dopado com índio (ITO) e o ouro (Ag), como anodo e catodo, respectivamente. Os resultados foram surpreendentes para a época: a eficiência de conversão energética chegou a aproximadamente 1% sob iluminação simulada AM2 com fator de preenchimento de 65% (TANG, 1986). Esse trabalho constituiu um avanço marcante no desenvolvimento de células solares orgânicas.

Desde então, diversas arquiteturas para dispositivos fotovoltaicos orgânicos foram propostas, dentre as quais se destaca a heterojunção de volume, apresentada de forma pioneira por Yu e colaboradores (1995). Essa estrutura utiliza como camada ativa uma mistura homogênea de dois materiais, denominada blenda, formada por um polímero tipo-p, fazendo o papel de doador de elétrons, e outro tipo-n, que atua como aceitador, o que minimiza os percalços do pequeno alcance de difusão do éxciton.

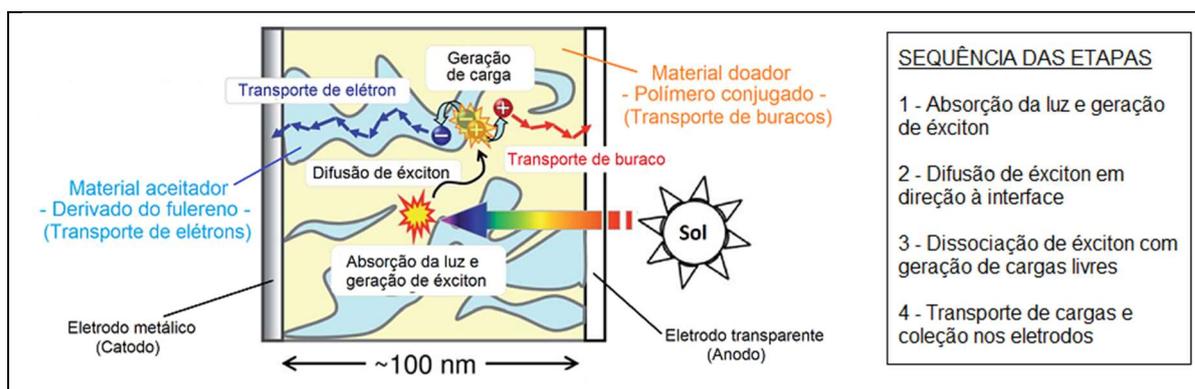
Apesar dos grandes avanços em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, atualmente as células solares baseadas em materiais inorgânicos dominam as tecnologias fotovoltaicas comercialmente disponíveis, tendo em vista seu maior coeficiente de conversão energética, entre 15% e 20% (LU et al., 2015).

Neste capítulo, vamos abordar os aspectos gerais das células solares orgânicas, como seu princípio de funcionamento, o cálculo de eficiência de conversão energética, as diferentes arquiteturas, os polímeros utilizados e alguns tratamentos de controle da morfologia. Este capítulo é importante como uma introdução da área fotovoltaica, possibilitando uma análise mais crítica e autônoma dos resultados a serem apresentados ao longo deste trabalho.

## 2.2 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DAS CÉLULAS SOLARES

O processo de conversão da luz em energia elétrica dentro de um dispositivo fotovoltaico pode ser resumido em quatro etapas: **geração**, **difusão** e **dissociação** de éxcitons e **coleta** de cargas para os eletrodos. Cada uma delas está esboçada na Figura 2.1, e entraremos em mais detalhes a seguir.

**Figura 3 – Etapas do processo de conversão fotovoltaica numa célula solar de heterojunção de volume baseada numa blenda de polímero conjugado:fulereno.**



Fonte: Adaptado de Benten et al. (2016).

### 2.2.1 Geração de éxciton

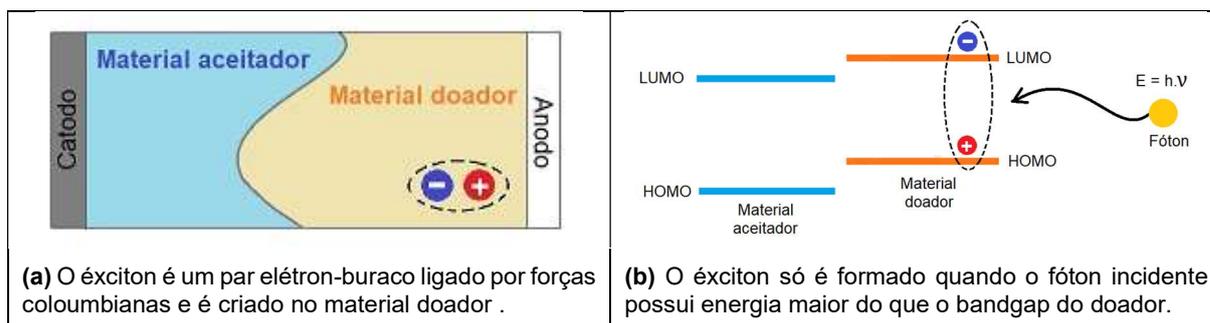
Os fótons provenientes da radiação solar carregam uma determinada energia que está relacionada com a frequência,  $\nu$ , ou com o comprimento de onda,  $\lambda$ , mediante a relação de Planck

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

em que  $h \approx 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \approx 4,136 \cdot 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$  é a constante de Planck e 'c' é a velocidade da luz, cujo valor é aproximadamente  $3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Quando o fóton que incide sobre o dispositivo fotovoltaico possui uma energia maior ou igual ao *bandgap* do material, ele é absorvido, promovendo a excitação de um elétron para a camada de condução e, por conseguinte, deixando um buraco (ou vacância) na camada de valência, como esquematizado na Figura 2.2.(b). A fotoexcitação em materiais orgânicos não leva diretamente à criação de portadores de cargas livres, mas a um par elétron-buraco que ainda se mantém unido por forças coulombianas e recebe o nome de éxciton (GUNES et al., 2007).

**Figura 4 – Esquema da criação de um éxciton pela incidência de um fóton, com os esquemas (a) por camadas e (b) de níveis energéticos.**



Fonte: Elaboração própria.

Conforme Krause e colaboradores (2008), em materiais orgânicos a energia de ligação dos éxcitons está entre 0,1 eV e 1,4 eV, um valor bem superior à dos semicondutores inorgânicos, que é da ordem de  $10^{-3}$  eV. Essa energia é maior nos semicondutores orgânicos, porque as funções de onda dos elétrons e buracos são localizadas e a constante dielétrica<sup>3</sup> é baixa ( $\approx 3-4$ ), o que favorece a atração coulombiana entre os portadores de carga no material (MAYER et al, 2007).

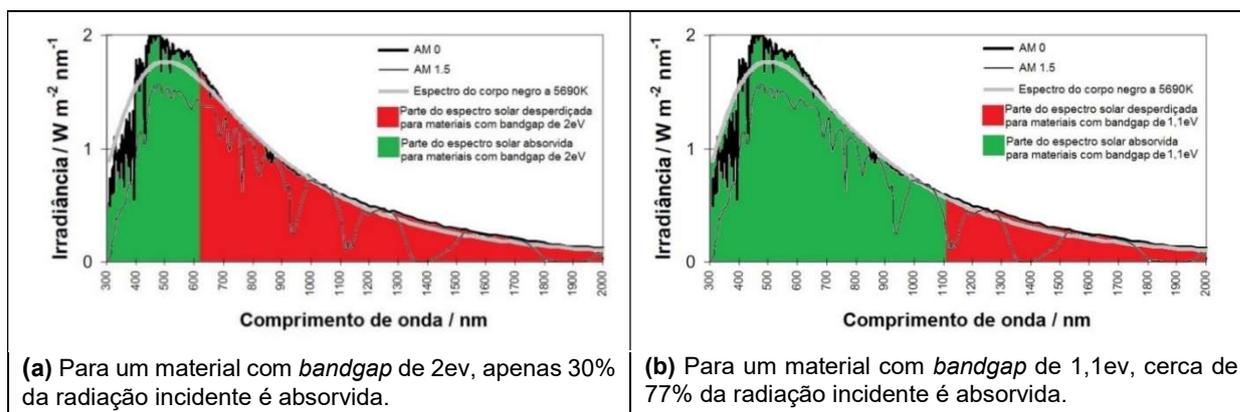
Para maximizar a absorção de fótons, o *bandgap* do material deve ser o menor possível, o que permitiria que as radiações associadas às menores energias também conseguissem produzir os éxcitons. Nesse sentido, o problema dos semicondutores orgânicos é que a maioria deles possui *bandgap* da ordem de 2 eV (HOPE; SARICIFTCI, 2004), e isto implica em que se necessitam fótons com comprimento de onda menor ou igual a 620 nm (calculado pela relação de Planck).

Ao observarmos o espectro de emissão solar na Figura 2.3 (a), vemos que para um *bandgap* de 2eV uma grande parte da energia (em vermelho, à direita dos 620nm) é desperdiçada. De acordo com Nunzi (2002), para esse valor se consegue absorver até 30% da radiação incidente.

Ao diminuirmos o *bandgap* dos materiais, fótons menos energéticos, isto é, com maiores comprimentos de onda serão absorvidos e, portanto, aproveitaremos um maior intervalo do espectro solar. Ainda segundo Nunzi (2002), um *bandgap* de 1,1 eV proporciona uma absorção de aproximadamente 77% da radiação solar incidente. Na Figura 2.3 (b) vemos que o intervalo aproveitado (em verde) é bem maior que no caso anterior.

<sup>3</sup> A constante dielétrica, também chamada de permissividade relativa, é uma grandeza adimensional definida como a razão entre a permissividade do material/meio,  $\epsilon$ , e a permissividade no vácuo,  $\epsilon_0 \approx 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N} \cdot \text{m}^2$  (GRIFFITHS, 2011).

**Figura 5 – Regiões absorvidas e desperdiçadas do espectro solar para diferentes valores de bandgaps.**

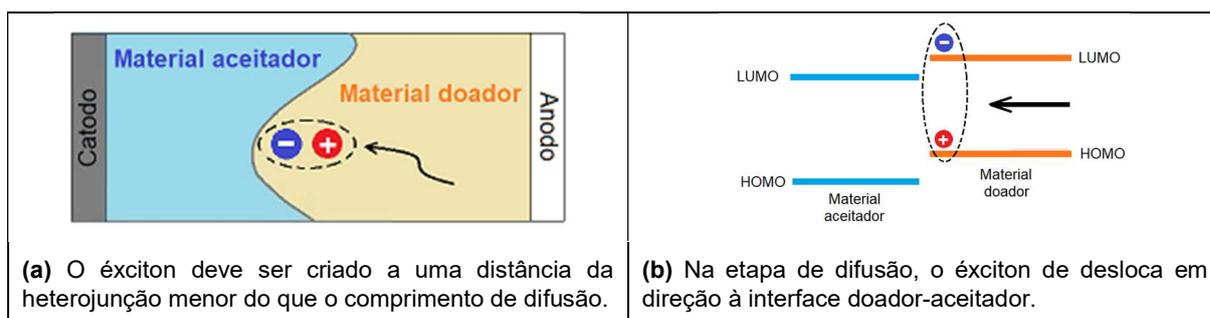


Além disso, a maior parte da energia solar está concentrada na região do visível e do infravermelho próximo. Então, para um melhor aproveitamento dessa energia, o espectro de absorção dos polímeros deveria ter uma superposição com o espectro solar nessas regiões de comprimento de onda.

### 2.2.2 Difusão de éxcitons

Quando o éxciton é criado na matriz polimérica, o campo elétrico formado no interior do material, devido à diferença de potencial entre os níveis energéticos, favorece a difusão do par de cargas na camada ativa em direção à interface aceitador-doador, onde pode ocorrer a separação de cargas – elétrons para o material aceitador (tipo-n) e buracos para o material doador (tipo-p). A Figura 2.4 traz o esboço do que ocorre dentro da blenda polimérica: o par de cargas ainda permanece unido e se desloca buscando a interface entre os dois materiais que constituem a camada ativa.

**Figura 6 – tapa de difusão do éxciton para a interface doador:aceitador, com os esquemas (a) por camadas e (b) de níveis energéticos.**



Fonte: Elaboração própria.

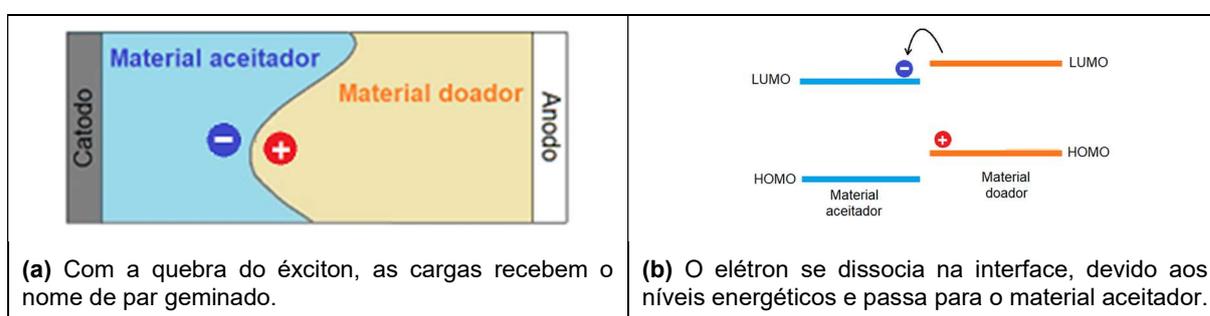
A distância percorrida pelos éxcitons antes de se recombinarem é chamada de comprimento de difusão de éxciton. Em semicondutores orgânicos, esse valor é comumente da ordem de algumas dezenas de nanômetros (LUNT et al., 2009). Se forem gerados a distâncias maiores do que o comprimento de difusão, os éxcitons irão se recombinar antes de alcançarem a heterojunção. Assim, a camada ativa deve ser fina o suficiente para que a separação de fase entre o doador e o aceitador seja da ordem do comprimento de difusão de éxciton. No entanto, a espessura da camada ativa não pode ser muito pequena, pois acarretaria uma baixa absorção de fótons.

### 2.2.3 Dissociação do éxciton em cargas livres

No caso de uma célula solar orgânica, os éxcitons criados estão fortemente ligados, de modo que, em relação aos dispositivos inorgânicos, se torna necessária uma etapa adicional para dar origem às cargas livres – elétron e buraco. Para conseguir essa quebra, deve haver uma diferença entre os níveis energéticos dos materiais aceitador e doador, favorecendo assim o processo de transferência do elétron.

Após a dissociação, o par elétron-buraco recebe o nome de par geminado, o qual ainda permanece ligado por forças coulombianas e precisa de um campo elétrico interno para sua separação. As cargas ficam separadas por um tempo limitado e caso não sejam coletadas, elas se recombinam voltando ao estado fundamental.

**Figura 7 – Etapa de dissociação do éxciton para a interface doador:aceitador, com os esquemas (a) por camadas e (b) de níveis energéticos.**



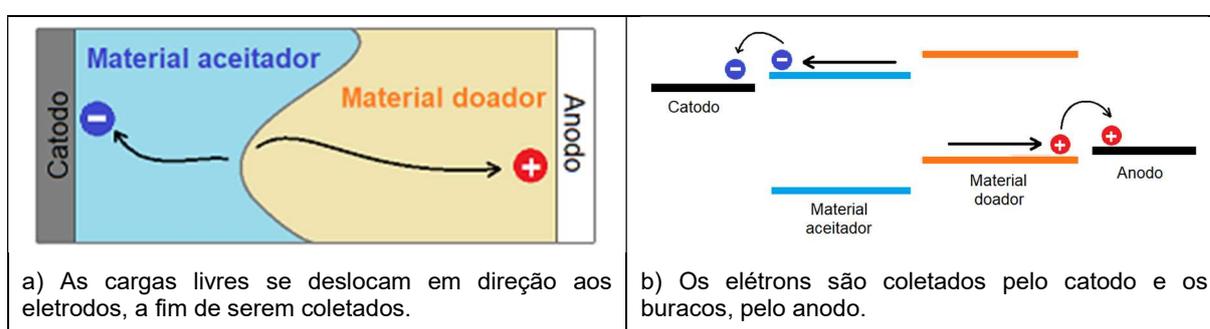
Fonte: Elaboração própria.

O processo de transferência de carga concorre com o de luminescência, sendo o primeiro mais favorável, uma vez que ocorre em uma escala de tempo muito pequeno – da ordem de femtossegundos ( $10^{-15}$  s) (BRABEC et al., 2001).

## 2.2.4 Transporte e Coleta de Cargas

Como uma última etapa, os portadores de carga são extraídos do dispositivo através dos eletrodos. O par de cargas livres produzido após a dissociação dos éxcitons têm que se deslocar para os eletrodos, a fim de que sejam coletados dentro do tempo de vida. O elétron é direcionado para o terminal negativo do dispositivo e o buraco para o terminal positivo, gerando uma corrente elétrica.

**Figura 8 – Etapa de transporte e coleta de cargas nos eletrodos com os esquemas (a) por camadas e (b) de níveis energéticos.**



Fonte: Elaboração própria.

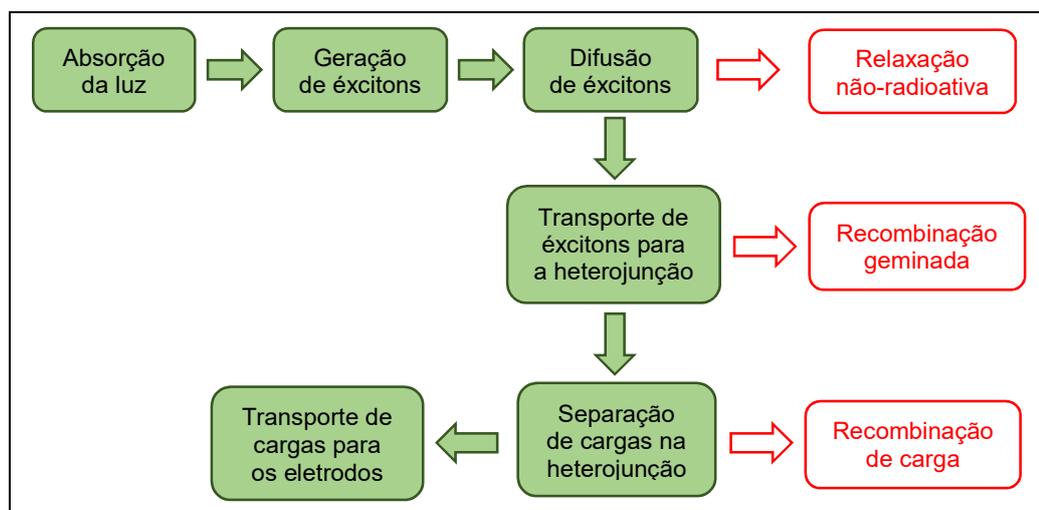
Para a grande maioria das células fotovoltaicas orgânicas, emprega-se óxidos metálicos para os anodos, a exemplo do ITO ou FTO, que apresentam uma elevada função trabalho, o que corresponde bem aos níveis HOMO dos polímeros conjugados (CHOY; FUNG, 2013). Os catodos, normalmente depositados por evaporação térmica, são um contato metálico com função trabalho mais baixa; usa-se alumínio, prata ou ouro, para que haja uma boa correspondência com o LUMO do material aceitador (GÜNES et al, 2007).

Em sistemas orgânicos, a remoção dos éxcitons da matriz semicondutora é bastante difícil e, ao longo do processo, existe um conjunto de desafios a serem superados. Nesse caso, a otimização da nanomorfologia da separação de fase em blendas aceitador-doador tem um papel importante em assegurar que os portadores de carga fotogerados da rede interpenetrada sejam coletados sem recombinação significativa (MOZER; SARICIFTCI, 2006).

Na Figura 2.7, apresentamos um esquema resumido das etapas do efeito fotovoltaico, assim como as possíveis perdas ao longo do processo. Existe uma diversidade de fatores que podem ser controlados durante a construção dos dispositivos, a fim de minimizar as perdas. Uma gama de arquiteturas inovadoras, tais

como a heterojunção de volume e a de camadas ativas nanoestruturadas, têm sido sugeridas. Além disso, o controle da morfologia está em foco, pois é tão importante quanto o *bandgap* dos materiais doadores e, se bem trabalhada, dá origem a uma camada ativa com grande área interfacial e promove uma boa separação de fase, minimizando os problemas ocasionados pelo pequeno comprimento de difusão e assegurando uma dissociação de éxciton eficiente.

**Figura 9 - Esquema das etapas do efeito fotovoltaico em semicondutores orgânicos e os mecanismos de perda.**



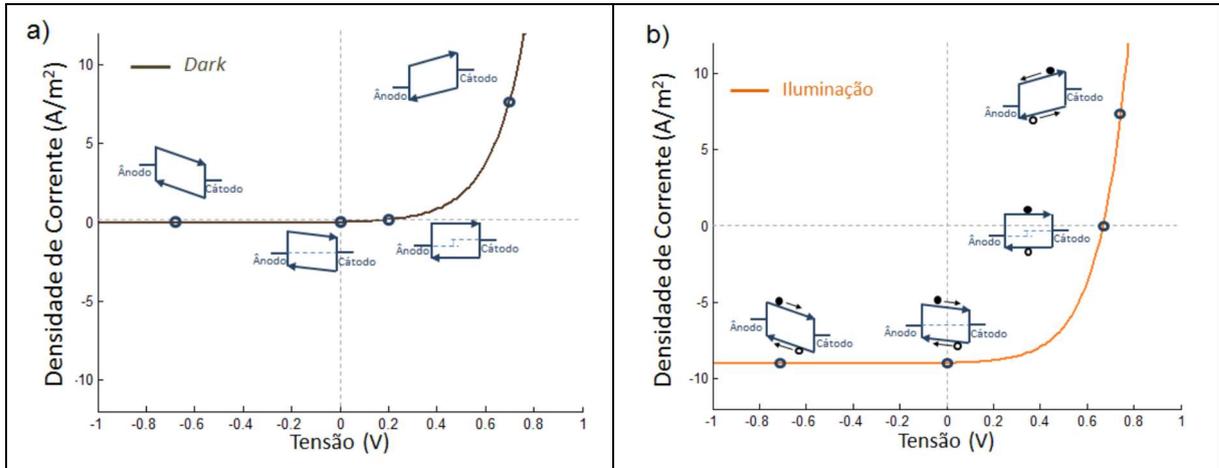
Fonte: Adaptado de Nunzi (2002).

### 2.3 CURVA JxV CARACTERÍSTICA DE UM DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO

Os dispositivos fotovoltaicos se caracterizam por produzirem corrente elétrica (fotocorrente) às expensas da luz solar, de modo que a análise do seu comportamento elétrico, dado pela curva JxV (densidade de corrente por voltagem), é importante para caracterizá-los, uma vez que traz os dados necessários para a quantificação do desempenho.

O comportamento de uma célula solar no escuro e sob iluminação é diferente, e as curvas JxV características são esquematizadas na Figura 2.8, fazendo uma comparação em as duas situações. No escuro, não há produção de fotocorrente, já que não temos incidência de luz. O dispositivo se comporta como um diodo retificador, isto é, só permite a passagem de corrente quando se aplica uma voltagem superior a uma tensão, denominada potencial de barreira (DUARTE, 2013).

**Figura 10 – Comparação entre o comportamento de um dispositivo solar fotovoltaico no escuro e sob iluminação.**



Fonte: Duarte (2013).

O comportamento do dispositivo iluminado aparece na Figura 2.8(b). A depender do tipo de polarização (direta ou reversa), a tensão aplicada pode fazer com que o campo elétrico externo seja igual, menor ou maior do que o campo interno. Em polarização reversa ( $V < 0$ ), o campo aplicado reforça o campo interno favorecendo ainda mais o transporte de cargas. Quando a tensão aplicada se aproxima de zero ( $V = 0$ ), o campo interno passa a ser o único responsável pelo fluxo das cargas para os respectivos eletrodos. Se a tensão externa segue aumentando, ela pode igualar o campo interno ( $V = V_{in}$ ) e não há transporte de carga. Mas, ao superar esse ponto ( $V > V_{in}$ ), o gradiente do potencial no dispositivo é invertido (CHOY; FUNG, 2013).

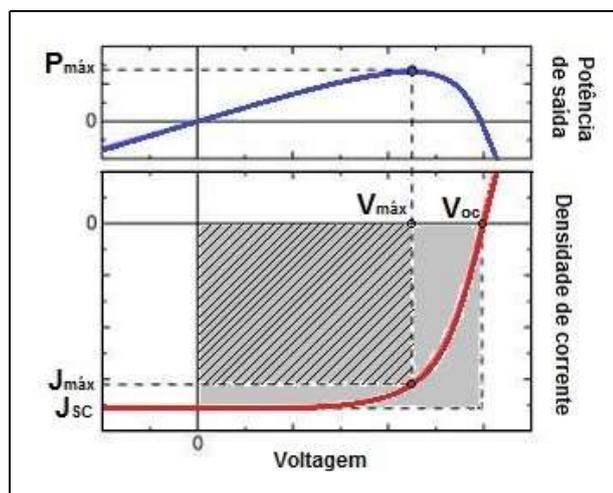
A partir da curva  $J \times V$ , obtemos os dados para determinar a eficiência de conversão energética ( $\eta$ ) de um dispositivo fotovoltaico, que determina o quanto da irradiância solar incidente ( $P_{in}$ ) é convertida em energia elétrica. Seu valor numérico é calculado por meio da equação

$$\eta = \frac{P_{m\acute{a}x,out}}{P_{in}} = \frac{V_{OC} \cdot J_{SC} \cdot FF}{P_{in}},$$

em que os parâmetros  $V_{oc}$  (tensão de circuito aberto),  $J_{sc}$  (densidade de corrente de curto circuito) e  $FF$  (fator de preenchimento) são extraídos da curva do dispositivo submetido à iluminação e estão identificados na Figura 2.9.

A tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) é a tensão medida quando não há passagem de corrente, isto é, para  $J = 0$ . Já a densidade de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ) é o valor máximo da corrente que flui pelo dispositivo quando iluminado e sem tensão aplicada ( $V = 0$ ) entre os terminais.

**Figura 11 – Curva JxV característica para dispositivos fotovoltaicos sob iluminação com identificação do ponto de máxima potência.**



O fator de preenchimento (FF) define a forma da curva JxV e é dado pela razão entre o valor da potência máxima real e a potência máxima ideal,

$$FF = \frac{P_{\text{máx,real}}}{P_{\text{máx,ideal}}} = \frac{J_{\text{máx}}V_{\text{máx}}}{J_{\text{sc}}V_{\text{oc}}},$$

podendo assumir valores entre 0 e 1. No caso dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos, o fator de preenchimento toma valores próximos a 0,8 (HOPPE; SARICIFTCI, 2004).

A potência máxima ideal é determinada pela área do retângulo delimitado por  $0 \leq V \leq V_{\text{oc}}$  e  $J_{\text{sc}} \leq J \leq 0$ , com a potência máxima real sendo dada pela área do retângulo definido por  $0 \leq V \leq V_{\text{máx}}$  e  $J_{\text{máx}} \leq J \leq 0$ , com os pontos  $V_{\text{máx}}$  e  $J_{\text{máx}}$  correspondendo à situação em que a curva PxV alcança seu máximo.

### 2.3.1 Espectro Padrão *Air Mass*

Para quantificar o desempenho de uma célula fotovoltaica, incidimos luz com uma determinada potência ( $P_{\text{in}}$ ) e verificamos o quanto de energia luminosa foi convertida em energia elétrica. Assim, é importante padronizar a energia incidente se desejamos comparar diferentes dispositivos.

Os espectros padrões para avaliação de desempenho fotovoltaico são definidos pela Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM), as condições incluem espectro e intensidade e reproduzem o espectro que alcança a superfície terrestre considerando as perdas por reflexão e absorção. A nomenclatura deles vem prefixada por “AM” (referência a *Air Mass* ou coeficiente de massa de ar) seguido por

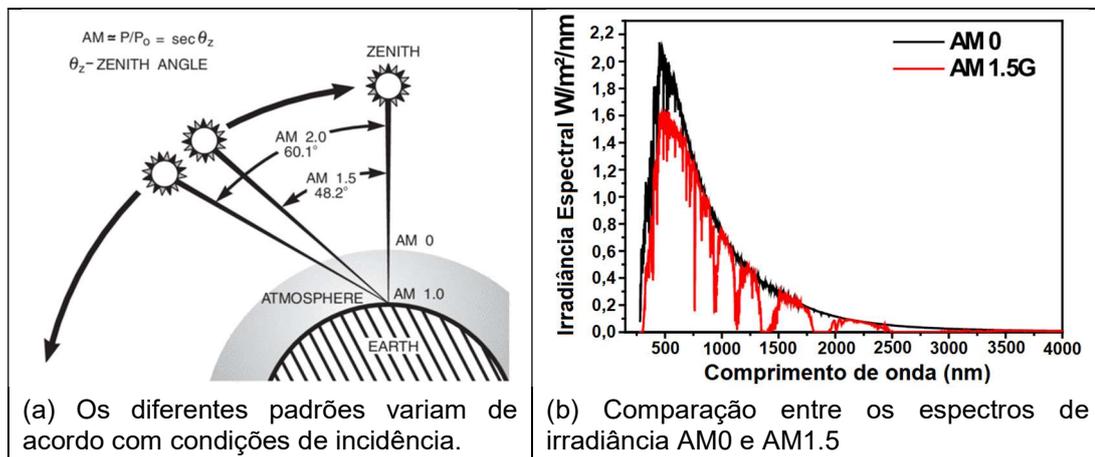
um número, que faz referência ao caminho efetuado pela radiação solar ( $L$ ) e à espessura da atmosfera ( $L_0$ ) ou ao ângulo de incidência da radiação solar na superfície terrestre ( $\alpha$ ):

$$AM = \frac{L}{L_0} = \frac{1}{\cos(\alpha)}$$

Na área fotovoltaica, normalmente se utiliza o padrão AM1.5G (onde o G designa global) que corresponde à incidência solar numa superfície inclinada a  $37^\circ$  em relação à normal, zênite  $41,81^\circ$  e normalizado para  $100 \text{ W/m}^2$ . Além do AM1.5G, ainda existem outros padrões de *Air Mass*, a exemplo do AM0 ou AM1 que consideram uma incidência normal, o primeiro correspondendo à radiação fora da atmosfera, e o segundo à radiação que alcança a superfície terrestre. Porém estes padrões normalmente não são empregados na caracterização.

Como as condições levam em conta se a incidência é dentro ou fora da atmosfera, o espectro de radiação contempla a absorção de certos compostos presentes na atmosfera terrestre, como o vapor de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) entre outros. Na Figura 2.10 (b) podemos ver a comparação entre os padrões AM1.5G e AM0.

**Figura 12 – Comparação entre diferentes padrões da radiação solar incidente.**



Fonte: Green Rinho Energy (2016)

## 2.4 ARQUITETURA DE HETEROJUNÇÃO DE VOLUME

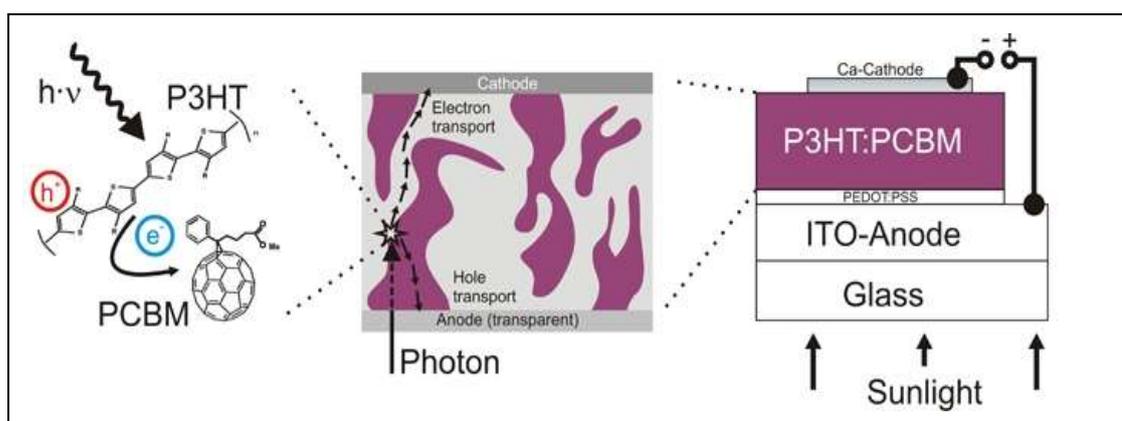
As primeiras células solares fotovoltaicas construídas com materiais doador e aceitador datam do final do século XX, e se basearam numa estrutura de bicamada

proposta por Tang (1986), na qual havia interface bem definida entre os dois materiais. Os valores de eficiência foram bastante animadores para a época, mas essa arquitetura apresentava uma pequena eficiência quântica externa (EQE), uma vez que grande parte dos éxcitons produzidos longe da interface eram recombinados antes de alcançarem os eletrodos. Isso fazia com que os dispositivos apresentem uma baixa eficiência quando comparada a outros tipos.

Alguns anos depois, Yu e colaboradores (1995) introduziram o conceito de heterojunção de volume (*Bulk Heterojunction* - BHJ), visando superar a limitação imposta pela pequena longitude de difusão e proporcionar uma melhoria na separação de cargas. Até hoje, a heterojunção de volume é bastante empregada na área fotovoltaica e ela será adotada para a construção dos dispositivos deste trabalho.

Nesse tipo de arquitetura, um material doador tipo-p e um material aceitador tipo-n (muito eletronegativo) são misturados, dando origem a uma solução que é depositada sobre o substrato. O resultado é um filme composto de uma rede interpenetrada das fases doadora e aceitadora, o que promove um aumento na área interfacial dentro da camada ativa e tende a aumentar o número de portadores de cargas gerados e a fotocorrente na célula solar. Ademais, para uma eficiente dissociação a separação de fase deve se situar entre 10-20nm, ou seja, ser da mesma ordem de magnitude da longitude de difusão de éxciton.

**Figura 13 – Esquema da estrutura de uma célula solar de heterojunção de volume baseada em P3HT:PCBM.**



A arquitetura mais básica de heterojunção de volume consiste do anodo, da camada fotoativa e de um catodo metálico. Na camada ativa, é geralmente utilizado um polímero conjugado como doador de elétrons e um derivado do fulereno como material aceitador, a fim de formar a blenda polimérica. Para o anodo, normalmente

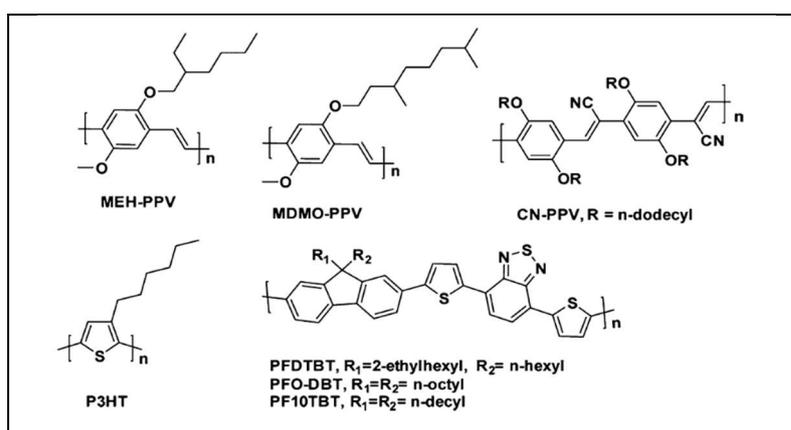
se usa um óxido condutor transparente numa ampla gama do espectro, a exemplo do ITO, e para o catodo se escolhe um metal com baixa função trabalho, tais como o alumínio, ouro ou prata.

Em alguns casos, para a separação entre os eletrodos e a camada ativa se depositam camadas intermediárias, que são denominadas como camada coletora de buraco (quando situada entre a camada ativa e o anodo) ou camada coletora de elétrons (se localizada entre a camada ativa e o eletrodo). Elas servem para fazer um melhor alinhamento das funções trabalho, levando a uma melhor coleta das cargas e, conseqüentemente, um melhor desempenho do dispositivo.

## 2.5 MATERIAIS ACEITADORES E DOADORES

Em aplicações fotovoltaicas orgânicas, os polímeros conjugados mais encontrados na literatura pertencem a três classes: (i) derivados do PPV, como MEH:PPV, MDMO-PPV; (ii) derivados do politiofeno, em especial o P3HT; (iii) derivados do polifluoreno, a exemplo do PFDTBT (LU et al., 2015).

**Figura 14 – Estrutura química dos polímeros doadores mais empregados em aplicações fotovoltaicas.**



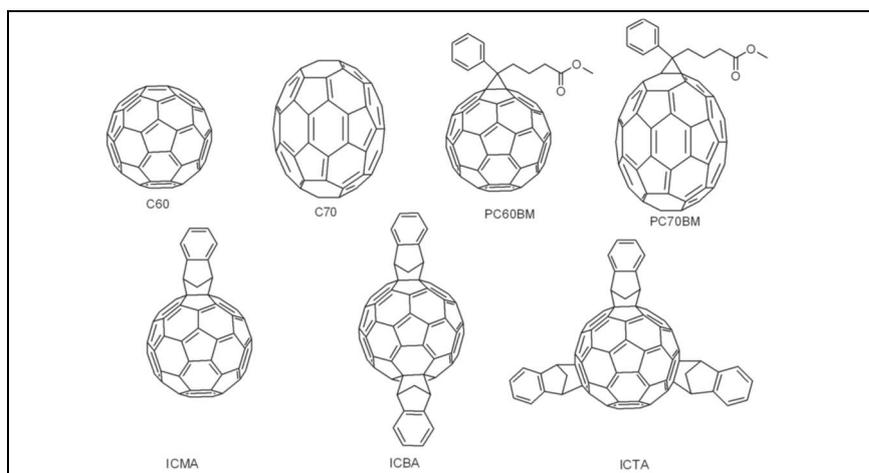
Fonte: LU et al. (2015)

Em termos de materiais aceitadores, os fulerenos (C<sub>60</sub>) e seus derivados são os predominantes nas células solares orgânicas, devido à forte afinidade eletrônica e excelente característica de transporte de elétrons, como a alta mobilidade (LI et al., 2015). Somadas a essas, existem outras razões para a supremacia dos fulerenos nesse campo: energia LUMO favorável, redução eletroquímica reversível e anisotropia do transporte de carga (FACCHETTI, 2013).

Os fulerenos são alótropos do carbono formados por hexágonos e pentágonos. Sua molécula remete à forma de uma bola de futebol, com os átomos de carbono nos vértices e as faces formadas somente com pentágonos e hexágonos. O número de átomos de carbono numa molécula de fulereno pode variar de 60 a milhares; à medida que o número de hexágonos fica maior, a estrutura fica menos esférica – com formato mais oval – e a estabilidade diminui, uma vez que os pentágonos ocupam posições cada vez mais tensionadas e, portanto, mais suscetíveis a ataques químicos (ROCHA-FILHO, 1996).

Também se encontram outros materiais como o PCBO e nanotubos de carbono (CNT), que são selecionados devido à rápida transferência de carga e alta mobilidade de seus portadores (LI et al., 2015). A Figura 2.12 mostra as estruturas químicas de alguns dos materiais mais empregados como aceitador de elétrons em aplicações fotovoltaicas.

**Figura 15 – Estrutura química de polímeros mais comumente empregados como material aceitador de elétrons em aplicação fotovoltaica.**



Fonte: LI et al. (2015)

## 2.6 MODIFICAÇÃO MORFOLÓGICA DAS CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

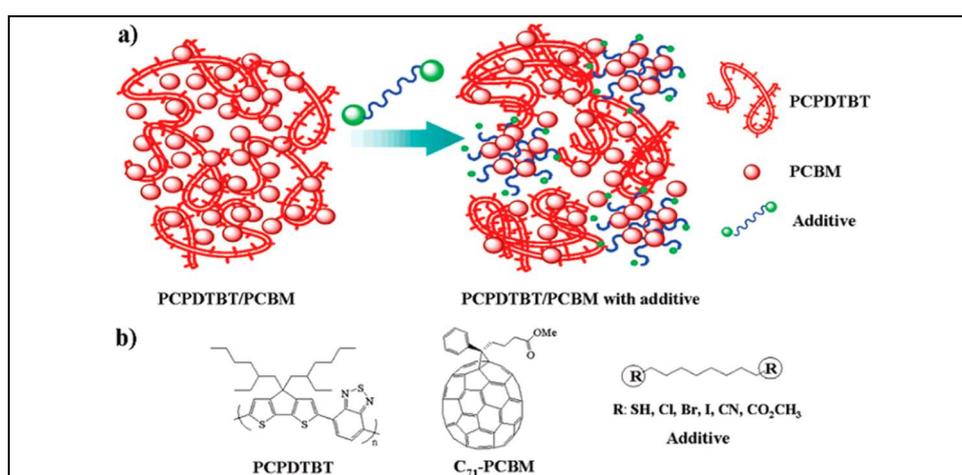
Uma alternativa bastante simples e de baixo custo para aumentar o coeficiente de conversão energética dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos é a modificação da morfologia das camadas que os constituem. Diversos trabalhos têm sido dedicados ao tratamento da camada ativa e veem conseguindo melhorar a eficiência das células solares a partir do controle de um conjunto de fatores, os quais

produzem alteração na separação de fase entre os materiais doador e aceitador, na rugosidade da superfície da blenda, no ordenamento das cadeias poliméricas, entre outros. Vejamos a seguir o efeito das variáveis selecionadas para o presente estudo.

### 2.6.1 Solvente aditivo

O controle da morfologia a partir do uso de solvente aditivo foi aplicado pela primeira vez a células de heterojunção de volume baseadas em PCPDTBT:PC<sub>71</sub>BM. Relatou-se uma variação no fator de conversão energética ao adicionar uma classe de 1,8-di(R)octanos com vários grupos funcionais (R). Sem solvente aditivo, a célula apresentou uma eficiência de 3,4%, ao passo que esse valor subiu para 5,12% quando o diiodooctano (I-C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>-I) foi usado. Os filmes produzidos com solventes aditivos mostraram boa separação de fase, cujo esquema aparece na Figura 2.14, que favorecia o transporte de carga, o aumento da corrente de curto circuito e, conseqüentemente, melhoria do desempenho dos dispositivos. Entretanto, o uso de solventes aditivos não implica necessariamente em um melhor desempenho, como se pode observar nesse mesmo trabalho: os dispositivos que utilizaram diclorooctano (Cl-C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>-Cl) e dicianooctano (NC-C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>-CN) apresentaram eficiências menores, 0,41% e 2,38% respectivamente (LEE et al., 2008).

**Figura 16 – Esquema do papel do solvente aditivo na organização dos materiais na blenda de heterojunção de volume num sistema PCPDTBT:PC<sub>71</sub>BM.**



Fonte: Lee et al. (2008)

De um modo geral, o uso do solvente aditivo se justifica quando ele obedece a dois critérios: (i) solubilidade seletiva do componente fulereno e (ii) temperatura de ebulição maior do que a do solvente hospedeiro. A partir de técnicas

de caracterização estrutural, diversos estudos mostram que os aditivos podem afetar a organização da blenda de heterojunção de volume (XIE et al., 2017). Os aditivos também podem modificar o ordenamento interno das fases e aumentar a conjugação das cadeias do polímero doador e sua cristalinidade (PEREZ et al., 2014).

### **2.6.2 Velocidade de rotação do *spin coating***

Na técnica de deposição por *spin coating*, a velocidade de rotação interfere diretamente na espessura final da camada. Baixas velocidades levam à formação de camadas mais espessas, enquanto altas velocidades resultam em camadas mais finas (TAYLOR, 2001). Conseqüentemente, a absorção da radiação solar incidente é alterada. De modo que o ajuste da velocidade deve ser adequado para produzir camadas suficientemente espessas para coletar uma boa quantidade de luz solar e, ao mesmo tempo, finas o bastante para permitir uma boa dissociação de éxcitons (deve ser lembrado que o comprimento de difusão de éxciton é da ordem de dezenas de nanômetros).

Além disso, conforme DeLongchamp e colaboradores (2005), a velocidade de deposição de *spin coating* interfere na taxa de evaporação do solvente e, por conseguinte, na organização das cadeias poliméricas dos filmes de P3HT. Durante o processo de *spin coating*, normalmente a evaporação do solvente se inicia rapidamente, levando a estruturas menos ordenadas do que as produzidas com outras técnicas, como o *dip coating* ou *drop coating* (DANG et al., 2013).

## **2.7 ÁREA FOTOVOLTAICA NO GRUPO DE POLÍMEROS NÃO-CONVECIONAIS**

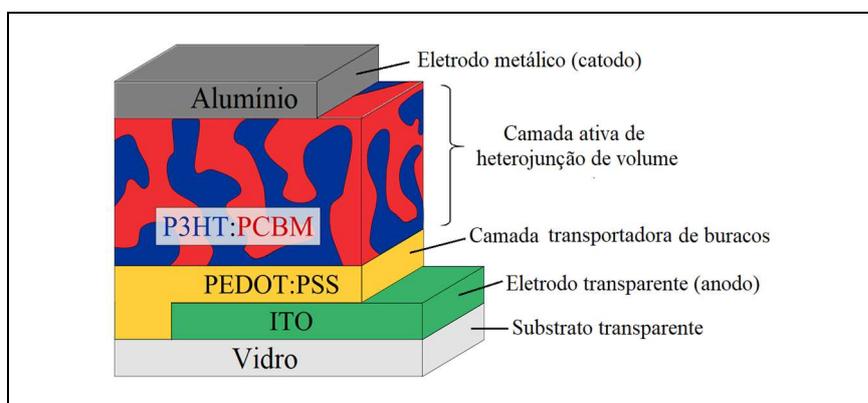
No nosso grupo de pesquisa, temos algumas investigações dedicadas a dispositivos fotovoltaicos baseados em polímeros. Gonçalves (2015) avaliou o efeito da velocidade de rotação e da temperatura de *annealing* sobre o fator de conversão energética dos dispositivos de heterojunção baseados em P3HT:PCBO. Ele verificou que a temperatura de 150 °C potencializa a influência da velocidade sobre a eficiência, efeito que não é verificado para a temperatura de 120 °C. Apesar de trabalhar com materiais diferentes, tais resultados foram úteis para a definição da temperatura de *annealing* térmico para a camada ativa dos dispositivos do presente estudo.

Em outro trabalho, Barros (2017) empregou uma série de solventes para o tratamento da superfície do PEDOT:PSS com a intenção de modificar sua estrutura que levasse a um aumento da condutividade dos filmes poliméricos, a fim de utilizá-los como eletrodo transparente na substituição do ITO, que é um material de alto custo. Os resultados obtidos mostraram que o pós-tratamento com ácido fórmico se apresenta como o mais promissor entre os examinados (água e metanol), uma vez que os filmes correspondentes experimentaram um aumento de 29 vezes na condutividade (de 0,5 S/cm para 14,5 S/cm).

### 3 MATERIAIS E TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO

Neste capítulo vamos apresentar a metodologia e os materiais empregados para a fabricação dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos que serviram para o nosso estudo. Todos eles têm estrutura de heterojunção de volume baseada em P3HT:PC<sub>61</sub>BM, isto é, a camada ativa é formada por uma blenda polimérica composta por esses dois materiais – o P3HT atuando como material doador e o PC<sub>61</sub>BM, como aceitador. Na Figura 3.1 tem-se o esquema das camadas das células orgânicas com as quais trabalhamos.

**Figura 17 – Esquema das camadas do dispositivos fotovoltaico.**



Fonte: Adaptado de (LU et al, 2015).

O procedimento experimental consistiu das seguintes etapas: desenho e limpeza dos substratos de vidro com ITO, preparação da blenda polimérica, deposição dos filmes finos da camada transportadora de buracos e da camada ativa e, por fim, deposição dos filmes metálicos que formam o catodo. Cada uma das camadas é depositada a partir de uma técnica apropriada, a saber, foram empregadas as técnicas de *spin coating* (para PEDOT:PSS e P3HT:PCBM) e de *sputtering* (para o alumínio). A seguir, veremos cada uma detalhadamente.

#### 3.1 MATERIAIS

Antes de adentrar na preparação dos dispositivos, vejamos um pouco mais sobre os materiais com os quais iremos trabalhar.

### 3.1.1 ITO – eletrodo transparente

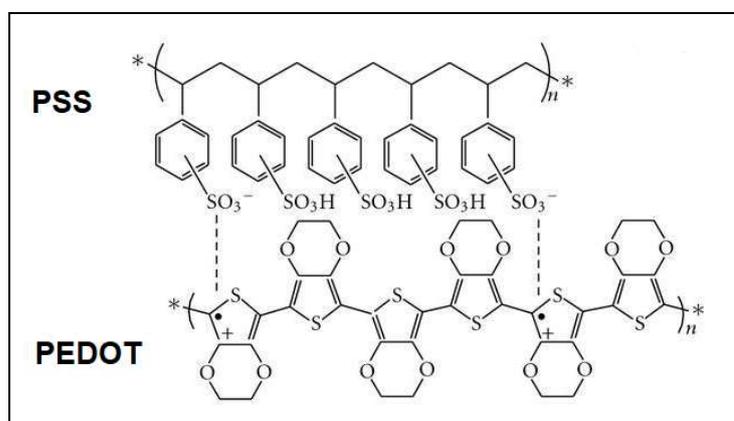
O óxido de estanho dopado com índio ( $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ ), mais comumente chamado pela sigla ITO (*indium tin oxide*), é uma classe de óxido condutor transparente, amplamente usado em aplicações em dispositivos óptico-eletrônicos. Nas células fotovoltaicas, ele atua como o eletrodo positivo (anodo), pois concilia duas características importantes: boa condutividade elétrica e elevada transparência na região do visível e uma boa adesão aos substratos (YOU; DONG, 2005). Desse modo, ele permite que a luz solar incidente alcance o material doador (na camada ativa) para a criação dos éxcitons e garante uma boa mobilidade dos portadores de carga.

Em alguns casos, quando se deseja a adaptação a diversas superfícies, o ITO pode vir sobre um substrato flexível, a exemplo do PET; em outros casos, quando a flexibilidade não é um requisito, emprega-se um substrato rígido como o vidro, como é o caso da presente pesquisa.

### 3.1.2 PEDOT:PSS – camada transportadora de buracos

O PEDOT:PSS, poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato), é um material polimérico contendo uma mistura de dois diferentes ionômeros: o PEDOT, poli(3,4-etilenodioxitiofeno), e o PSS, poliestireno sulfonato, cuja estrutura química vem representada na Figura 3.2.

Figura 18 – Estrutura química do PEDOT:PSS.



Fonte: Adaptada de Nardes et al. (2008)

Ele é obtido a partir da polimerização do monômero do EDOT em uma solução de ácido sulfônico poliestireno; o EDOT é oxidado durante a reação de

polimerização pelo poliestireno sulfonato, e isto produz uma emulsão onde o PSS presente estabiliza os estados radicais no PEDOT. Numa dispersão baseada em água, o PEDOT e o PSS formam uma estrutura micelar, na qual o núcleo de PEDOT hidrofóbico e condutor é envolvido pelas regiões do PSS hidrofílico e isolante (XIA; OUYANG, 2011).

Os filmes de PEDOT:PSS apresentam alta transparência na região do visível, alta flexibilidade mecânica e excelente estabilidade térmica, além de que podem ser produzidos através de técnicas simples, como o *spin coating*, e são insolúveis nos solventes da camada semicondutora fotossensível, que vem a ser depositada na continuidade (OUYANG, 2013).

Em aplicações fotovoltaicas, o PEDOT:PSS normalmente é usado como uma camada interfacial para transporte de cargas, localizando-se entre o anodo e a camada ativa, com o fito de melhorar a qualidade da superfície do eletrodo de ITO (reduzindo a probabilidade de curto-circuito), assim como otimizar a injeção ou extração de buracos (GUNES; NEUGEBAUER; SARICIFTCI, 2007). Mais recentemente, com a descoberta de métodos que aumentam sua condutividade, esse material também vem sendo utilizado como eletrodo transparente, substituindo os óxidos metálicos, tais como o ITO ou o FTO (MENGISTIE et al, 2014).

### 3.1.3 P3HT – polímero doador

O P3HT, poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl), é um polímero semicondutor de coloração avermelhada derivado de cadeias de tiofeno, cuja estrutura química aparece na Figura 3.3. Ele apresenta um *bandgap* em torno de 2 eV com absorção na região do visível e é altamente solúvel em solventes clorinados, tais como clorofórmio, clorobenzeno, diclorobenzeno e tricolorobenzeno (ROESING; HOWELL; BOUCHER, 2017).

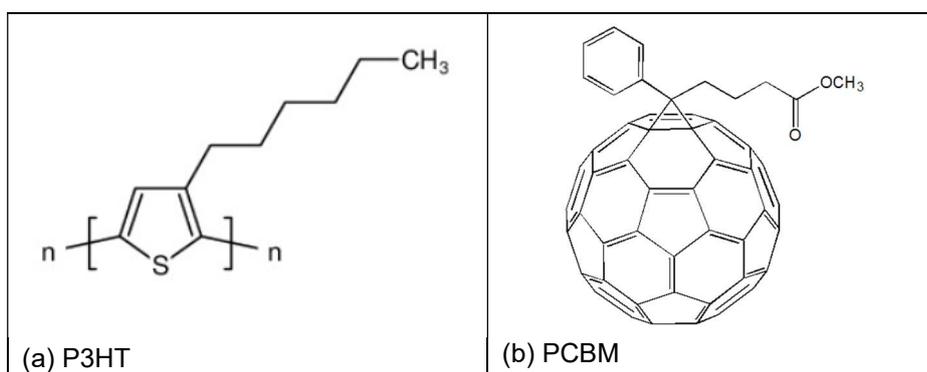
Nas células solares orgânicas, ele é usado como material doador devido ao seu *bandgap* relativamente baixo e os dispositivos baseados em P3HT geralmente exibem alta eficiência quântica externa (EQE), uma medida do número de portadores de carga absorvidos por fóton incidente (DENLER; SCHARBER; BRABEC, 2009).

Apesar de já existirem outros materiais que levam a dispositivos fotovoltaicos mais eficientes, o P3HT ainda é uma referência na área. Seu estudo não apenas ajuda a resolver a relação entre propriedade e estrutura, como também a

desenvolver métodos de engenharia de dispositivos para outros polímeros de alta performance (LU et al., 2015).

Neste estudo, utilizamos polímero P3HT regioaleatório (ou de baixa regiorregularidade) que, de acordo com Dang e colaboradores (2013), tem uma conformação retorcida que se por um lado leva a uma conjugação limitada, pobre empilhamento das cadeias e baixa cristalinidade, por outro permitem a produção de dispositivos mais estáveis.

**Figura 19 – Estruturas químicas dos materiais doador (P3HT) e aceitador (PCBM).**



Fonte: Lu et. al (2015).

### 3.1.4 PCBM – polímero aceitador

Para os dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV) baseados em polímeros, os derivados de fulerenos, em particular o [6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (PCBM), dominam a escolha para o material aceitador. As características que os fazem tão interessantes são a sua forte afinidade eletrônica e alta mobilidade de elétrons (LI et al., 2015).

O PCBM, cuja estrutura química aparece na Figura 3.3(b), é bastante solúvel em solventes aromáticos, tais como, tolueno, clorobenzeno, ortho-diclorobenzeno; por outro lado, apresenta pouca solubilidade em alcanos, THF e acetona (RISPENS; HUMMELEN, 2002).

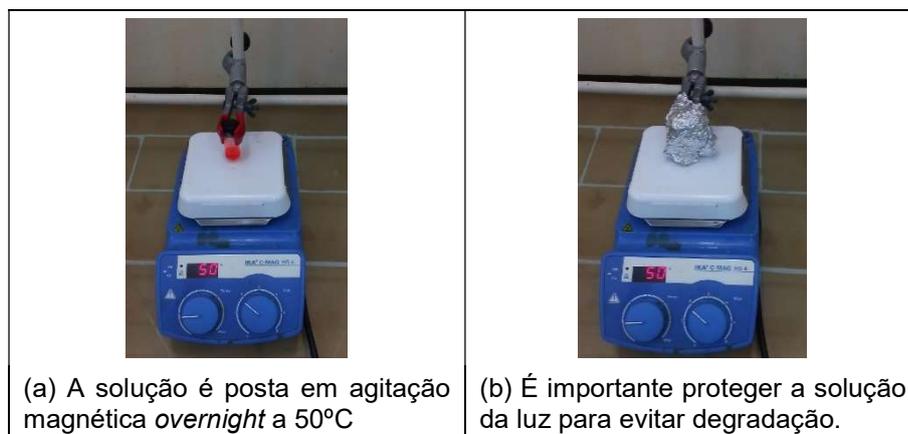
No campo de células fotovoltaicas de heterojunção de volume baseadas em polímero:fulereno, são relatadas valores de eficiências em torno de 12% (ZHAO et al., 2017). Porém, como já dito em capítulo anterior, o tempo de vida e a estabilidade das OPV é substancialmente inferior aos das células inorgânicas, o que se constitui em um obstáculo para sua comercialização.

## 3.2 PREPARAÇÃO DAS BLENDA POLIMÉRICAS

A blenda polimérica para a camada ativa trata-se de uma mistura física homogênea dos materiais aceitador e doador. Para o solvente hospedeiro da solução, decidimos pelo 1,2-diclorobenzeno ou orto-diclorobenzeno (DCB) [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>], pois ele apresenta uma elevada temperatura de ebulição, 183°C, o que promove uma taxa de evaporação mais lenta, otimizando assim a separação de fase, além de uma boa solubilização dos materiais da camada ativa.

A solução de P3HT:PCBM foi preparada com uma relação de massa de 1:1 em 1,2-diclorobenzeno. A concentração final da blenda foi mantida constante e seu valor foi definido em 20mg/mL (10mg/mL de P3HT:10mg/mL de PCBM). A fim de produzir uma mistura homogênea, a solução foi deixada em um agitador magnético por 12 horas sob temperatura de 50°C e envolvida com papel alumínio para proteção contra a luz, como mostra a Figura 3.4.

**Figura 20 – Montagem experimental para preparação da blenda polimérica.**



Fonte: Autoria própria.

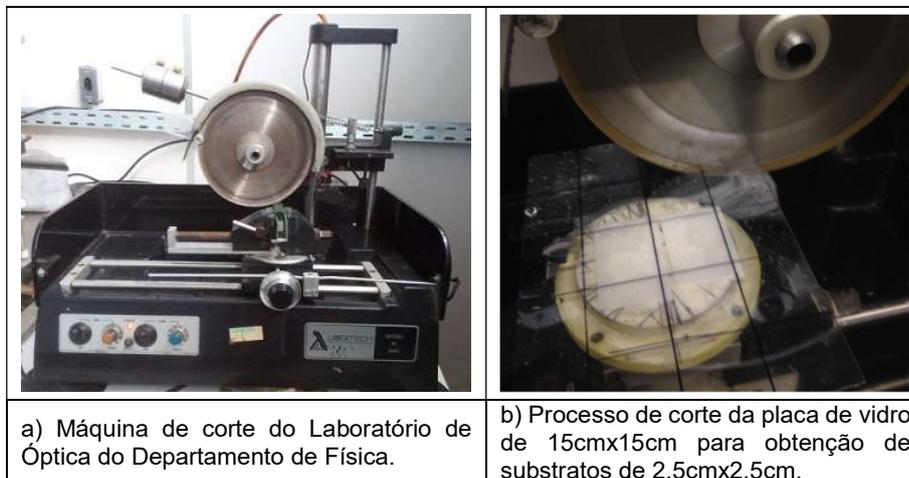
## 3.3 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

### 3.3.1 Obtenção dos substratos e decapagem do ITO

Inicialmente, adquirimos da Sigma Aldrich placas de vidro cobertas com ITO com dimensões de 15x15 cm<sup>2</sup>, espessura de 1mm e resistência de aproximadamente 10 Ω/□. Porém, para a confecção dos nossos dispositivos

fotovoltaicos, a placa foi cortada em tamanhos menores de  $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$  com a máquina de corte que se mostra na Figura 3.5.

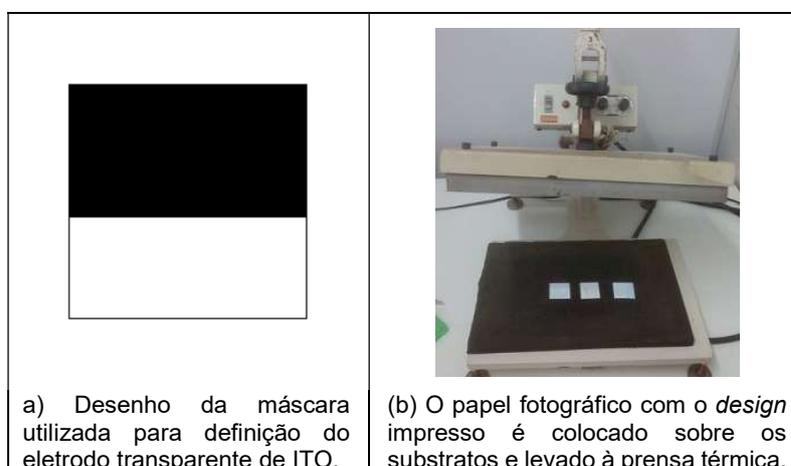
**Figura 21 – Processo de corte para obtenção dos substratos de  $2,5 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm}$ .**



Fonte: Autoria própria.

Uma vez obtidos os substratos em tamanhos adequados, necessitamos retirar uma parte do ITO da superfície do vidro, em um processo conhecido como decapagem, a fim de evitar problemas futuros de curto-circuito na etapa de deposição do alumínio. Para tanto, empregamos o processo de *etching*, usando ácido clorídrico (HCl) para corroer a área desejada. Esse procedimento se inicia com o desenho de uma máscara para o anodo e sua impressão a laser em papel fotográfico, a qual é litografada no vidro com a ajuda de uma prensa térmica, conforme mostra a Figura 3.6, usando uma temperatura de estampagem de  $150^\circ\text{C}$  durante 2 minutos.

**Figura 22 – Fixação da máscara sobre os substratos de vidro cobertos com ITO utilizando uma prensa térmica para a definição do design do anodo.**

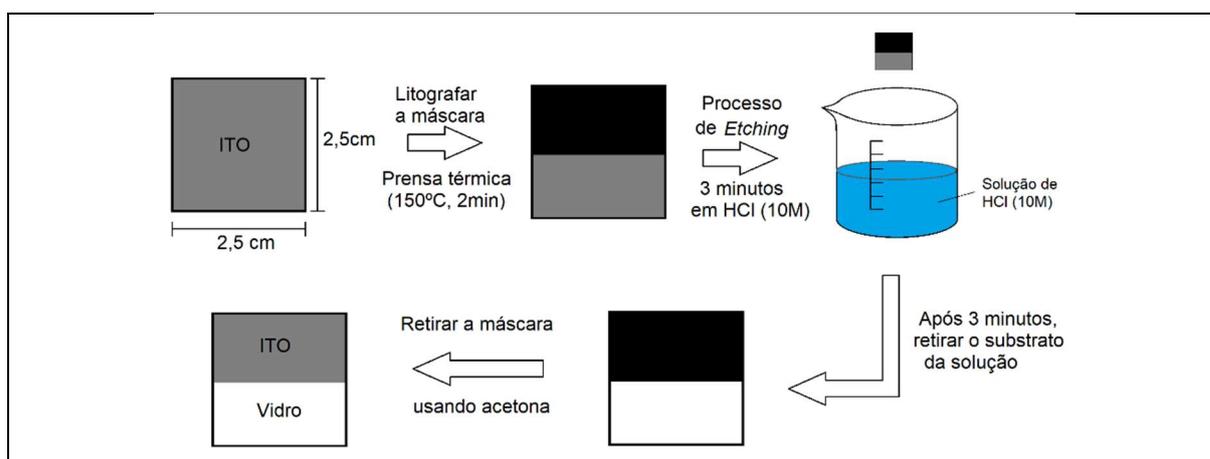


Fonte: Autoria própria.

Ao retirarmos da prensa térmica, uma parte dos substratos fica protegida com uma fina camada preta de tinta de impressora. Então levamos ao ácido clorídrico com concentração de 10M durante 3 minutos. A área do vidro com ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ ) que não está protegida pela máscara é atacada pelo ácido e corroída, já a outra parte permanece intacta, uma vez que a máscara é resistente à ação do ácido.

Em seguida, utilizamos acetona para retirar o desenho que foi litografado. No substrato final, percebe-se um contraste: uma parte mais brilhante é condutora, pois segue recoberta com ITO, e uma área mais opaca é isolante. A verificação da região condutora pode ser feita com um multímetro, para assegurar o lado onde serão depositadas as camadas subsequentes. A Figura 3.7 ilustra resumidamente o processo de definição do anodo.

**Figura 23 – Ilustração do procedimento para definição do eletrodo transparente de ITO.**



Fonte: Autoria própria.

### 3.3.2 Limpeza dos substratos

O passo seguinte é submeter os substratos ao processo de limpeza para a modificação da molhabilidade da superfície, objetivando deixá-los com caráter hidrofílico para receber o PEDOT:PSS. Empregamos um protocolo de limpeza com detergente líquido neutro, acetona e álcool isopropílico, cada um durante 15 minutos em banho ultrassônico, intercalados por enxágue com água deionizada e secagem com ar seco. O uso do ultrassom agita a solução, ajudando a remover as impurezas.

Em seguida, com o objetivo de melhorar a hidrofiliabilidade da superfície, os levamos ao plasma de ar durante 15 minutos, a uma pressão interna de 200mTorr. Aconselha-se que, após a retirada do plasma, os substratos sejam imediatamente

levados para a etapa de deposição das camadas, pois a superfície perde as características de molhabilidade com o passar do tempo.

### 3.4 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS POLIMÉRICOS POR *SPIN COATING*

Uma vez os substratos estejam preparados, já podemos proceder à deposição dos filmes finos da camada transportadora de buracos e da camada ativa, ambas pela técnica de *spin coating*. A primeira é formada por PEDOT:PSS e a segunda pela blenda polimérica de P3HT:PC<sub>61</sub>BM.

Todas as deposições por *spin coating* foram produzidas dentro da <sup>4</sup>*glovebox* que se mostra na Figura 3.8(a), em ambiente inerte com atmosfera de nitrogênio à temperatura ambiente. Utilizamos o equipamento Spin Coater KW-4A da Chemat Technology para todas as deposições de filmes finos, o qual dispõe de controladores de velocidade e tempo.

**Figura 24 – Imagem da infraestrutura para a deposição por spin coating na glovebox.**



a) *Glove box* do Laboratório de Polímero Não-Convencionais (Departamento de Física, UFPE)

b) Spin Coater KW-4A empregado para as deposições de filmes finos.

Fonte: Autoria própria.

**Tabela 1 – Parâmetros de deposição por spin coating para as diferentes camadas.**

Material	Tipo de deposição	Velocidade de rotação (rpm)	Tempo de rotação	Annealing térmico
PEDOT:PSS	Dinâmica	2.000	60 s	100°C, 10 min
P3HT:PCBM	Estática	2.000	30 s	150°C, 10 min
		4.000		

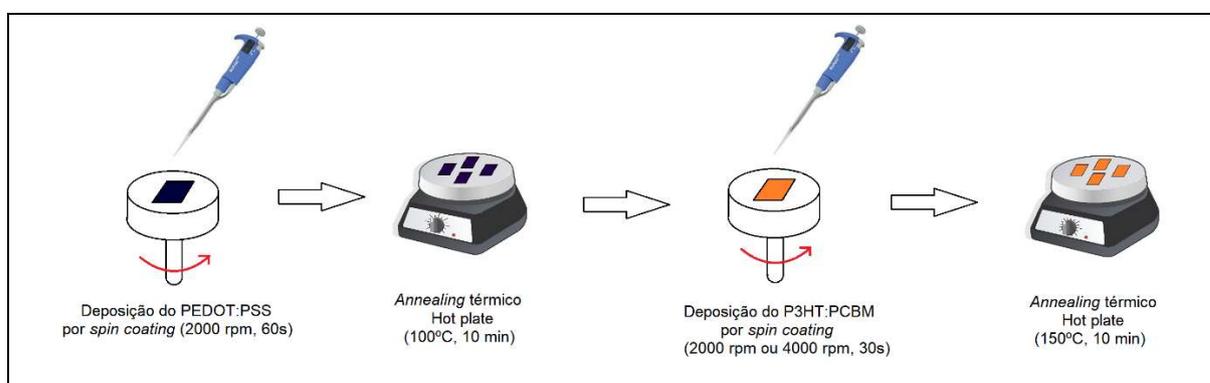
Fonte: Elaboração própria.

<sup>4</sup> Em tradução livre, quer dizer caixa de luva. O equipamento recebe esse nome, pois seu formato se assemelha a uma caixa isolada e a manipulação dos materiais no seu interior só é possível por intermédio de luvas que estão disposta na parte frontal da *glovebox*.

O primeiro material a ser depositado é o PEDOT:PSS, o qual foi adquirido da Sigma-Aldrich disperso em água com concentração de 1,3 wt% e com a composição de PEDOT e de PSS igual a 0,5 wt% e 0,8 wt% respectivamente. A solução de PEDOT:PSS foi previamente filtrada através de uma seringa com filtro de PTFE de 0,45µm, objetivando deixar a solução mais homogênea. A velocidade e o tempo de rotação foram de 2.000 rpm por 60 segundos, com o modo dinâmico de deposição. Em seguida, os substratos foram colocados numa chapa aquecedora do tipo *hotplate* para o *annealing* (recozimento) térmico a 100°C durante 10 minutos. Os parâmetros para depositar o PEDOT:PSS mantiveram-se invariáveis ao longo de todo o trabalho, a fim de não interferir no estudo de análise fatorial.

Em cima do PEDOT:PSS, depositamos a blenda de P3HT:PCBM, que constitui a camada ativa. As duas velocidades de rotação escolhidas para a análise fatorial foram 2.000 rpm e 4.000 rpm, ambas durante 30 segundos. O tipo de deposição para essa camada foi a deposição estática, por apresentar melhor uniformidade. Também se aplicou *annealing* térmico para assegurar a evaporação do solvente, sendo neste caso adotada a temperatura de 150°C por 10 minutos.

**Figura 25 – Ilustração da etapa de deposição por spin coating.**



Fonte: Autoria própria.

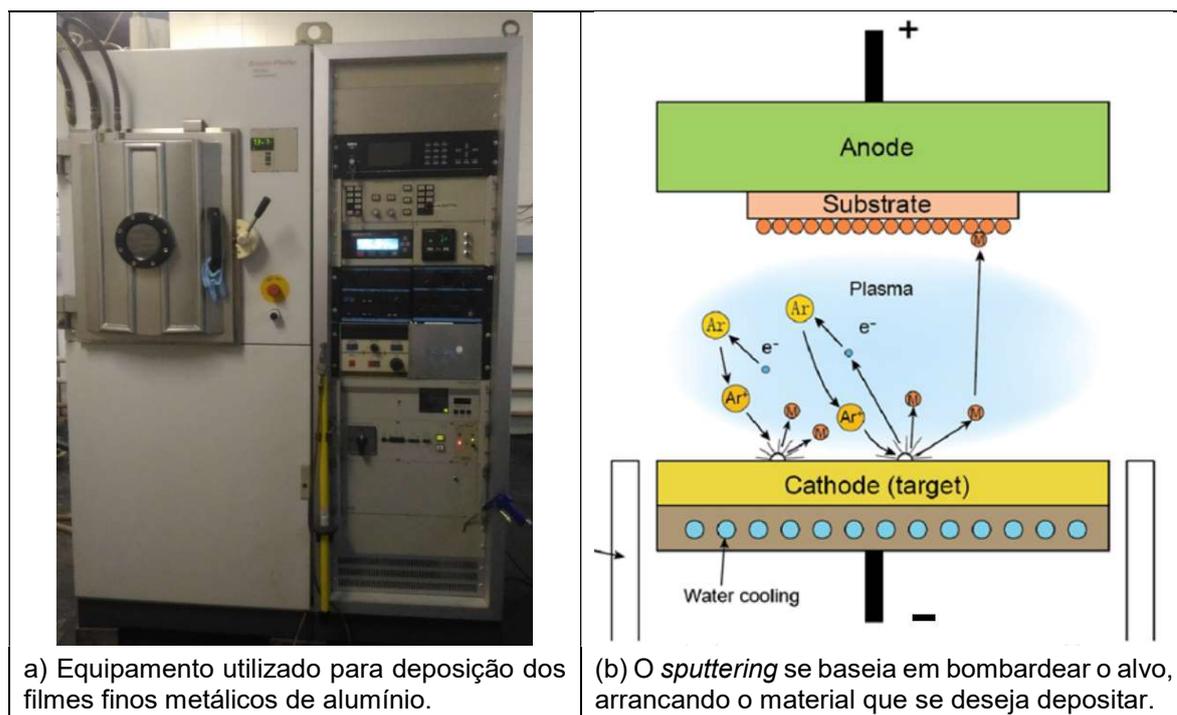
### 3.5 DEPOSIÇÃO DO ELETRODO DE ALUMÍNIO POR *SPUTTERING*

O último passo para fechar o dispositivo é depositar o contato de alumínio. A técnica mais empregada é a evaporação térmica, contudo não dispúnhamos dos equipamentos necessários, de modo que recorreremos a uma técnica alternativa: o *sputtering*.

O princípio de funcionamento desse método se baseia no bombardeamento de uma superfície metálica com íons pesados. Essa superfície recebe o nome de alvo e é constituída pelo material que queremos depositar. O esquema detalhado aparece na Figura 3.10. Neste sistema, aplica-se uma alta diferença de potencial entre o anodo (onde fica a amostra) e o catodo (onde está o alvo) a fim de acelerar os íons do gás, para que impactem contra a superfície com alta velocidade. Devido ao choque, o metal é removido e se deposita sobre todas as proeminências da amostra, formando assim um filme metálico.

O *sputtering* trabalha em alto vácuo para evitar o choque dos íons do gás com outras partículas e deixar, assim, o sistema mais eficiente. Em geral, o gás empregado é o argônio, porquanto é um gás inerte e tem um tamanho relativamente grande. Já a espessura final dos filmes é controlada pelo tempo e taxa de deposição.

**Figura 26 – Etapa de deposição dos filmes metálicos**



a) Equipamento utilizado para deposição dos filmes finos metálicos de alumínio.

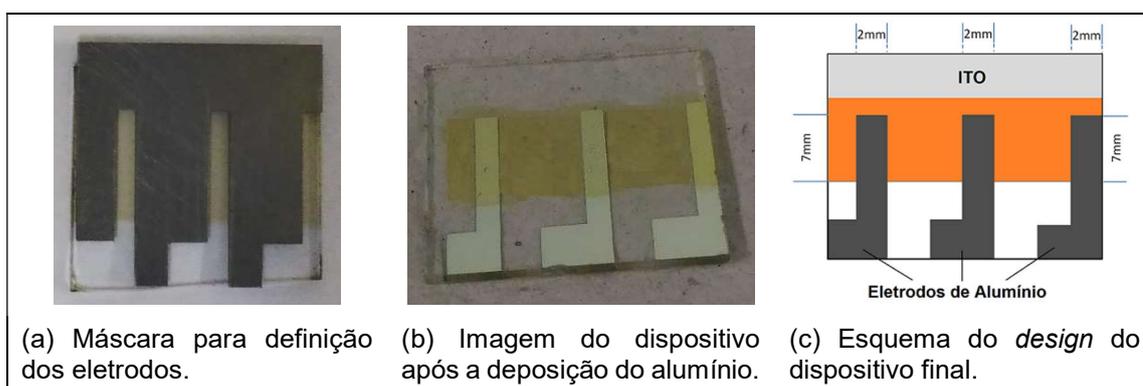
(b) O *sputtering* se baseia em bombardear o alvo, arrancando o material que se deseja depositar.

Fonte: (a) Autoria própria; (b).

Antes de levar os substratos ao *sputtering*, os retiramos da *glovebox* e, usando cotonete embebido com acetona, limpamos uma parte do filme polimérico deixando apenas uma faixa central. Toda essa ação deve ser feita o mais rápido possível, a fim de evitar a degradação da camada ativa devido à presença de oxigênio e umidade no ambiente.

O desenho do eletrodo metálico foi definido pelo uso de uma máscara. Com isso, a área ativa da célula ficou em  $14 \text{ mm}^2$ , cujo desenho é apresentado na Figura 3.11. A deposição do alumínio foi realizada em alto vácuo, numa pressão da ordem  $10^{-7} \text{ mTorr}$ . A espessura dos filmes metálicos foi de  $150 \text{ nm}$ .

**Figura 27 – Etapa de deposição dos filmes metálicos de alumínio.**



Fonte: (a), (b) Autoria própria; (c) Adaptada de Gonçalves (2015).

## 4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

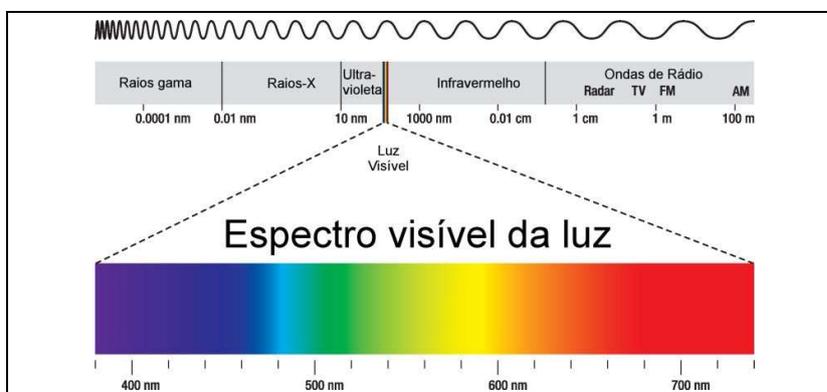
Neste capítulo, vamos tratar das técnicas de caracterização utilizadas para estudar os filmes finos poliméricos obtidos a partir da blenda de P3HT:PCBM. Analisamos as características ópticas por espectroscopia de UV-Vis e as características morfológicas a partir da microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura.

Apresentaremos o princípio de funcionamento, assim como os equipamentos e métodos para realizar cada uma das caracterizações. Ressaltamos que, para todas elas, usamos os substratos sem os eletrodos de alumínio, já que o objetivo é investigar os filmes de P3HT:PCBM.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

Para a caracterização óptica, recorreremos à espectroscopia UV-Vis (ultravioleta-visível), que consiste na investigação da interação da luz com a matéria, utilizando a região do espectro eletromagnético que corresponde aos comprimentos de onda do ultravioleta (200nm – 400nm) e do visível (400nm – 800nm). Esse tipo de espectroscopia pode nos dar informações sobre a composição química das amostras a partir dos picos de absorção dos espectros (YADAV, 2005).

**Figura 28 – Espectro eletromagnético, com ênfase para a região do visível.**

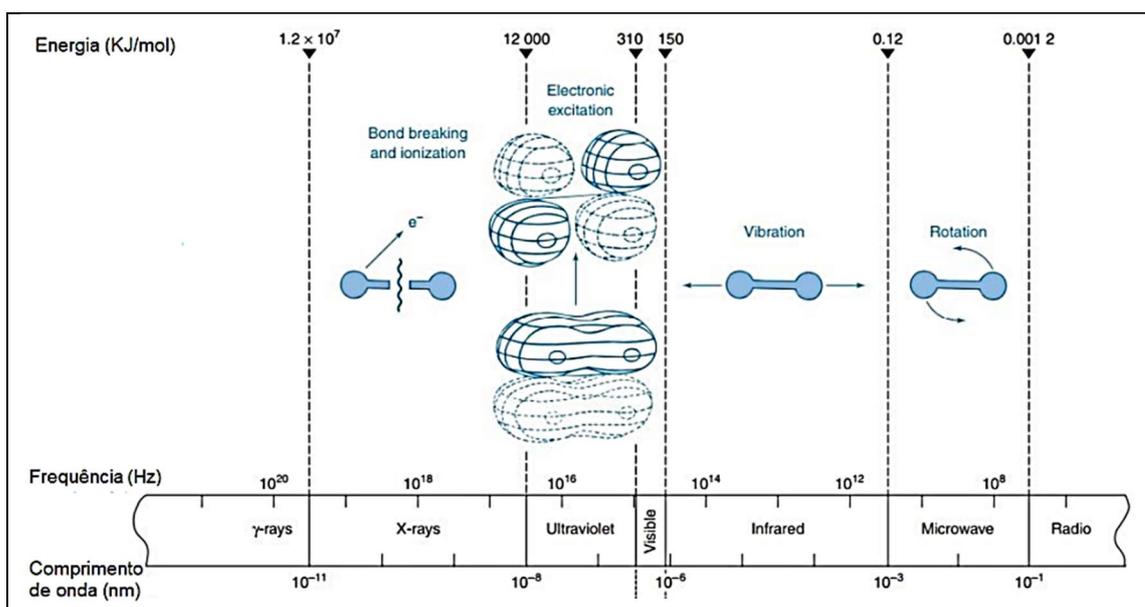


Fonte: (OLIVEIRA et al., 2017).

O princípio de funcionamento da técnica se baseia em incidir radiação eletromagnética em um material transparente. Uma parte da radiação pode ser

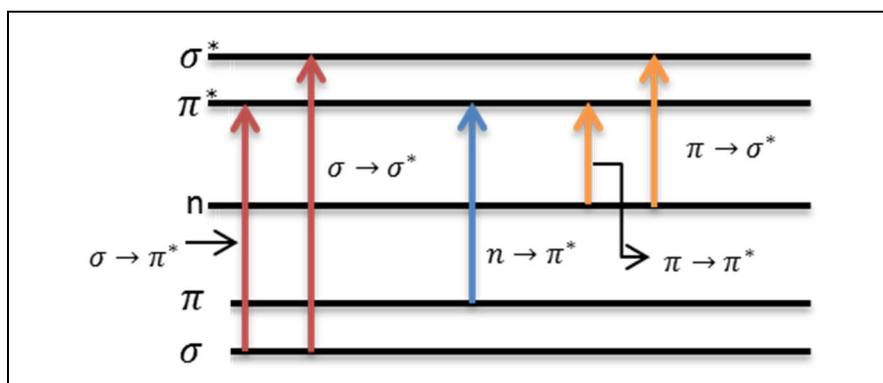
absorvida e, como resultado dessa absorção, os átomos ou moléculas passam de um estado de menor energia (estado fundamental) para um estado de maior energia (estado excitado). As transições que resultam da absorção na região do ultravioleta-visível são transições entre níveis energéticos eletrônicos, em que os elétrons são promovidos de um orbital ocupado para um orbital desocupado de energia mais alta (PAVIA et al, 2014).

**Figura 29 – Efeito da energia de radiação eletromagnética nos modos de uma molécula.**



Apesar de haver muitas transições possíveis (ver Figura 4.3), são as do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$  as mais comuns na espectroscopia de absorção de compostos orgânicos, pelo fato das energias envolvidas estarem numa região espectral experimentalmente conveniente, entre 200 nm e 700 nm.

**Figura 30 – Diferentes tipos de transições.**



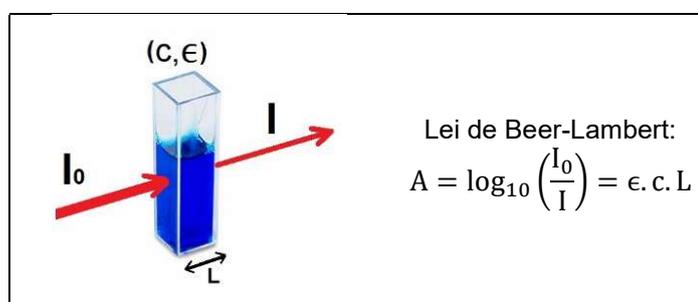
Fonte: Barros (2017)

A radiação transmitida através da amostra é coletada, a partir da qual é possível se inferir sobre o espectro de absorção (ou de transmissão). De fato, a relação entre a luz incidente,  $I_0$ , e a luz transmitida pela amostra,  $I$ , obedece à lei de Beer-Lambert (YADAV, 2005),

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot c \cdot L$$

onde 'A' é denominada absorvância (ou densidade óptica), ' $\epsilon$ ' é a absorvância molar (ou coeficiente de extinção molar) do material, ' $c$ ' é a concentração molar em mol.L<sup>-1</sup> e ' $L$ ' é o caminho óptico em centímetros.

**Figura 31 – Parâmetros da lei de Beer-Lambert.**



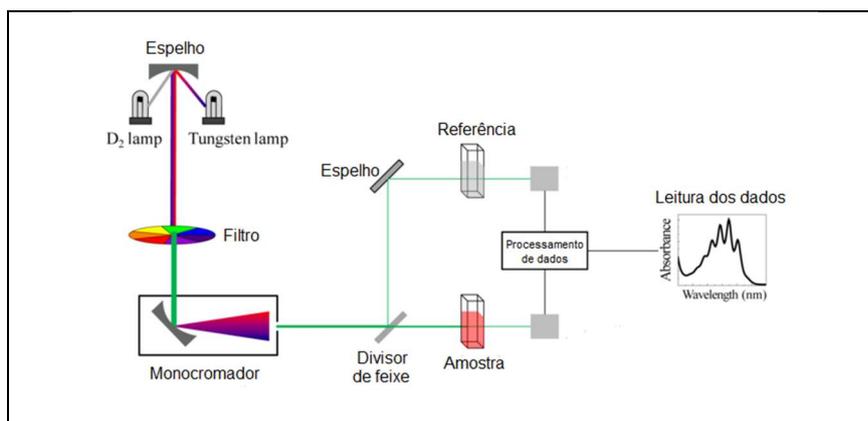
Fonte: Elaboração própria.

O equipamento que realiza as medidas de espectroscopia recebe o nome de espectrofotômetro e consta basicamente de uma fonte de luz, um monocromador e um detector. Internamente, existe um conjunto de lentes, espelhos e fendas que varia de equipamento para equipamento. Mas o princípio de funcionamento permanece o mesmo: incide-se luz sobre a amostra e mede-se a radiação transmitida para dar origem ao espectro.

Normalmente, como fonte de luz emprega-se uma lâmpada de deutério para emitir radiação eletromagnética na região do ultravioleta e uma lâmpada de filamento tungstênio para comprimentos de onda na região do visível. O monocromador tem a função de selecionar o comprimento de luz específico que incidirá sobre a amostra. Finalmente, o detector mede a radiação transmitida pela amostra (PAVIA et al, 2014).

A Figura 4.5 mostra o esquema de funcionamento de um espectrômetro de feixe duplo, onde a luz que é emitida pela fonte divide-se em dois feixes: um para a referência e o outro para a amostra que queremos analisar. Com isso, os espectros são produzidos a partir da diferença entre as radiações que chegam ao coletor da referência e ao coletor da amostra.

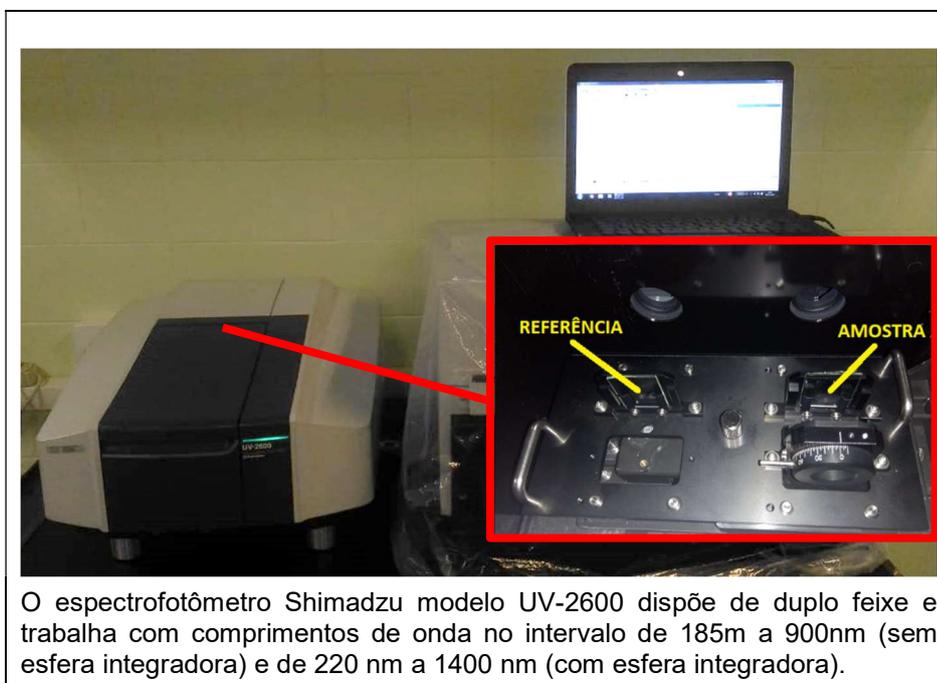
**Figura 32 – Esquema do princípio de funcionamento de um espectrômetro de feixe duplo.**



Fonte: Adaptada de Sobarwiki (2014).

Para as nossas análises, fizemos uso de um espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-2600, o qual aparece na Figura 4.6. Ele é um equipamento com feixe duplo e que dispõe de esfera integradora, o que possibilita a varredura até o infravermelho próximo, alcançando comprimentos de ondas de até 1400nm. A configuração para as medidas e a obtenção dos espectros foram realizados pelo computador, mediante o software UVProbe 2.50.

**Figura 33 – Aparato experimental para obtenção dos espectros UV-Vis.**



O espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-2600 dispõe de duplo feixe e trabalha com comprimentos de onda no intervalo de 185m a 900nm (sem esfera integradora) e de 220 nm a 1400 nm (com esfera integradora).

Fonte: Elaboração própria.

Os espectros de absorvância foram obtidos no intervalo de 300 nm a 900 nm, ou seja, sem a necessidade da esfera integradora. Na configuração para as

medidas, usamos largura de fenda de 2 nm, velocidade de varredura média e intervalo de 2 nm entre as medidas. Para a referência, usamos um substrato de vidro com ITO.

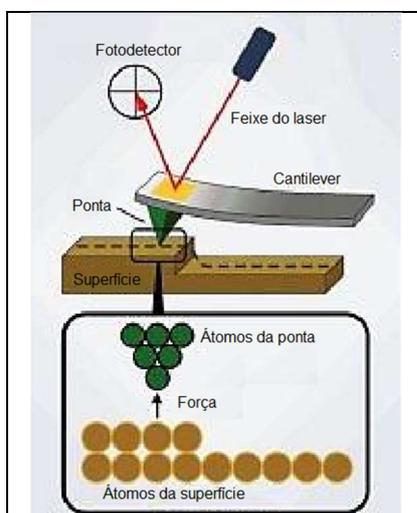
## 4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

### 4.2.1 Microscopia de Força Atômica - AFM

A microscopia de força atômica é uma técnica aplicada na descrição da estrutura superficial de uma amostra e que tem a capacidade de gerar imagens com resolução atômica, proporcionando o estudo da topografia de superfícies, tanto condutoras quanto isolantes, em escala nanométrica e com o principal diferencial de produzir imagens em três dimensões, além de permitir estimar algumas propriedades mecânicas da amostra.

O princípio de funcionamento do microscópio de força atômica se baseia na interação entre a superfície da amostra e a ponta de um *cantilever* (ou haste), que faz uma exploração linha por linha ao longo da região desejada. A ponta de AFM é anexada na extremidade do *cantilever*, sobre o qual incide um laser. Ao varrer a superfície, a ponta oscila para cima ou para baixo devido à topografia da amostra, provocando uma deflexão na haste que reflete o laser para um fotodetector; um software se encarrega de interpretar os dados e gerar a imagem da superfície (VILALTA-CLEMENTE; GLOYSTEIN, 2008).

**Figura 34 – Esquema de funcionamento de um microscópio de força atômica.**



Fonte: AGRAWAL *et. al.* (2014).

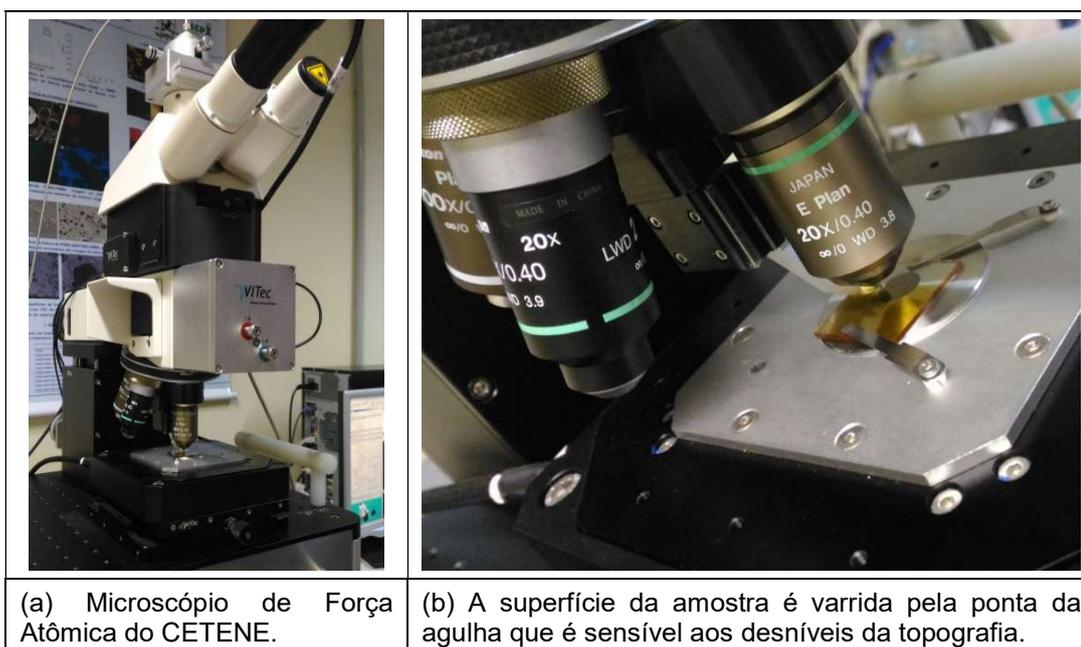
Existem três modos de operação de um microscópio de força atômica: contato, *tapping* (ou intermitente) e não-contato.

Modo contato: durante a análise, a força entre a ponta e a amostra não varia e a ponta fica em contato direto com a superfície, podendo degradá-la. É indicada para amostras mais rígidas, porquanto pode danificar a superfície. A constante elástica do *cantilever* deve ter um valor pequeno para que seja conseguida uma boa flexibilidade e causar o mínimo dano possível à amostra.

Modo *tapping*: neste modo, a haste oscila quase na sua frequência de ressonância com alta amplitude, mantendo um contato intermitente com a amostra (isto é, tocando a superfície da amostra periodicamente). Dependendo da distância média entre a ponta e a amostra, a amplitude de oscilação é reduzida. Este modo evita maiores danos à amostra, e é capaz de fornecer a imagem de contraste, onde é possível obter informações sobre a heterogeneidade da amostra.

Modo não-contato: neste modo o *cantilever* oscila na sua frequência de ressonância com baixa amplitude, de modo que a amostra não é tocada e não existe preocupação em relação à contaminação da ponta. O modo não-contato é utilizado para a realização de imagens de amostras muito moles; ele é muito semelhante ao modo *tapping*, fornecendo, porém, imagens com menos detalhes devido ao fato da ponta estar sempre afastada da amostra ao longo da varredura (PINTO; RAMOS; FONSECA FILHO, 2013).

**Figura 35 – Microscopia de força atômica utilizado nas medidas de superfícies das amostras.**



Fonte: Elaboração própria.

As medidas de AFM foram realizadas num microscópio da WiTec Focus Innovations, modelo Alpha 300 (ver Figura 4.8), no modo contato, com escaneamento de 256 pontos por linha e 256 linhas por imagem, com velocidade de varredura de 1 segundo por linha. Para algumas amostras, a área de observação foi de  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ , para outras, de  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ . Já as medidas de rugosidade foram calculadas com o software WITec Project 2.10.

#### **4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV**

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento que permite observar e analisar as características estruturais de materiais em escala micrométrica e com alta resolução. Ele aparece como uma alternativa aos microscópios ópticos convencionais que, ao utilizar a luz branca (visível) como fonte de luz, têm um limite máximo de aumento em torno de 2.000 vezes. A resolução dos microscópios ópticos é estabelecida pelos efeitos de difração devido ao comprimento de onda da radiação incidente dos fótons. Essa resolução pode ser melhorada, caso seja utilizada uma radiação com comprimento de onda menor que a luz visível como fonte de iluminação do objeto (KESTENBAC; BOTA FILHO, 1994).

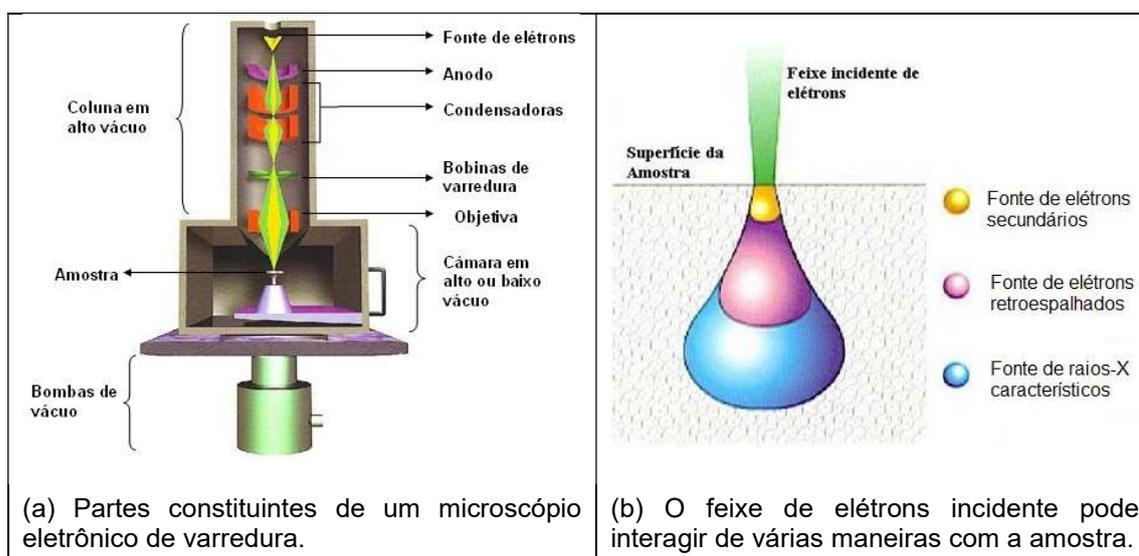
O princípio de funcionamento da microscopia eletrônica de varredura consiste na utilização de um feixe de elétrons, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca. O canhão, ou fonte de elétrons, é responsável por produzir o feixe, que é guiado por um sistema de bobinas de deflexão, varrendo a superfície da amostra ponto a ponto e transmitindo o sinal do detector a uma tela catódica, cuja varredura está sincronizada com o feixe incidente (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A maioria dos equipamentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo (amostra) e focalizado sobre a superfície por uma série de lentes.

Quando o feixe de elétrons atinge a amostra, parte dos elétrons difunde-se, constituindo um volume de interação cuja forma aparece na Figura 4.9 (b). A penetração dos elétrons incidentes depende da tensão de aceleração e, claro, das características da amostra. Vários sinais podem ser gerados como resultado do impacto dos elétrons incidentes, sendo principalmente devidos a elétrons secundários

com energia de algumas dezenas de eV, elétrons de alta energia retroespalhados pelo feixe primário e raios-X característicos. Um conjunto de detectores se encarrega de coletar os sinais dessa interação, que são amplificados e enviados para uma tela para produzir a imagem final (BOGNER et al, 2007).

**Figura 36 – Esquema de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura.**



Fonte: Laboratório de Filmes Finos, USP (2014)

É importante que a câmara seja mantida sob vácuo, para que, ao longo do caminho que percorre até alcançar a amostra, o feixe de elétrons não colida com moléculas do ar. Já a intensidade da voltagem aplicada depende do quão sensível seja a amostra. Espécimes mais sensíveis podem precisar de elétrons menos energéticos.

Um requisito para obtenção de imagens por MEV é que a superfície da amostra seja condutora. Desse modo, materiais metálicos não requerem preparação antes de serem analisados, enquanto os materiais isolantes ou semicondutores precisam ser cobertos com uma camada fina de material condutor. Além disso, as amostras devem estar bem secas, pois o vácuo poderia vaporizar a água, deixando partículas em suspensão.

Especificamente para nossa análise por MEV, usou-se substratos de vidro sem ITO com tamanho de 1cm x 1cm (devido ao requisito das dimensões do equipamento), os quais foram fixados nos suportes (ou *stubs*) com fita de carbono. Como os filmes de P3HT:PCBM não têm caráter metálico, a superfície das amostras foi metalizada com uma fina camada de ouro, a fim de deixá-la condutora e possibilitar a obtenção das imagens.

**Figura 37 – Montagem experimental para a obtenção das micrografias de MEV.**



Fonte: Elaboração própria.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo apresentamos os resultados das caracterizações óptica e morfológica dos filmes finos poliméricos produzidos a partir da blenda de P3HT:PCBM, os quais podem ser usados como camada ativa em um dispositivo fotovoltaico orgânico. Também analisaremos as variações na morfologia desses filmes, mediante planejamento fatorial, no qual selecionamos previamente dois parâmetros de preparação: velocidade de rotação e uso de octanoditiol como solvente aditivo.

Além disso, apresentamos uma discussão acerca dos resultados elétricos dos dispositivos de heterojunção de volume com estrutura de ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al, na busca das eventuais falhas do processo.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

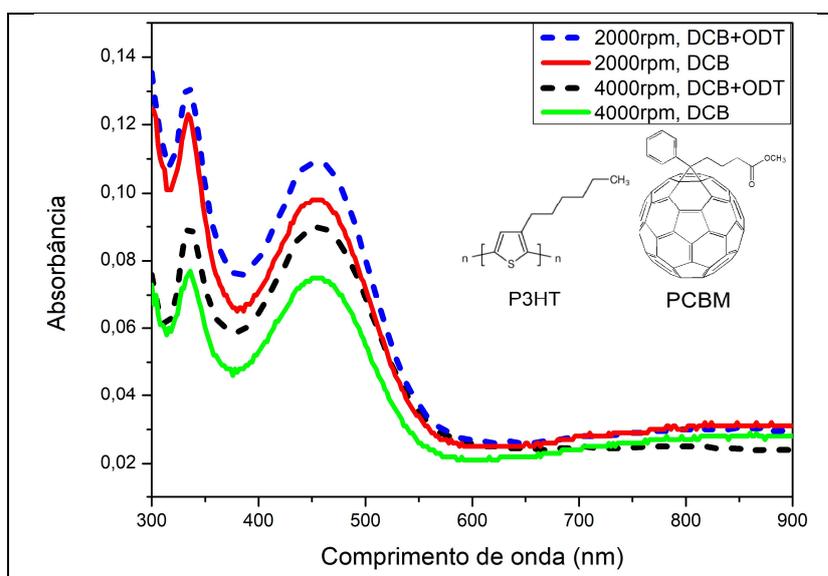
Na Figura 5.1, temos os espectros de absorção UV-Vis dos filmes poliméricos com as camadas de ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM preparados sob as quatro diferentes condições possíveis. Em todos eles, o resultado da espectroscopia confirma a presença de três picos de absorbância. O P3HT apresenta um máximo de absorção em 454 nm correspondente às transições eletrônicas  $\pi$ - $\pi^*$ , enquanto que o pico no comprimento de onda de 334nm confirma a presença do PCBM (SAHARE et al, 2015). Apesar de menos acentuado, existe ainda um pico em torno de 800nm correspondente ao PEDOT:PSS.

Os três picos mantêm suas posições bem definidas, não se observa qualquer deslocamento em seu comprimento de onda, seja com a adição do solvente hospedeiro, seja com a variação da velocidade de deposição do *spin coating*.

Especificamente para o pico correspondente à transição  $\pi$ - $\pi^*$  do polímero doador P3HT, seu deslocamento é bastante relevante, pois, conforme Baek e colaboradores (2009), um desvio em direção ao azul, isto é, para energias mais altas, apontaria um aumento na densidade de defeitos conformacionais, o que causaria uma redução na interação entre as cadeias do polímero doador. Analogamente, um desvio

para o vermelho indicaria uma maior extensão de conjugação do P3HT e um alto grau de cristalinidade, o que seria benéfico para os dispositivos. Entretanto, nenhum deslocamento é observado, sugerindo que a organização estrutural interna não foi afetada pelos parâmetros selecionados.

**Figura 38 – Espectros UV-Vis dos filmes poliméricos de PEDOT:PSS/P3HT:PCBM.**



Em relação ao solvente aditivo, utilizamos o octanoditiol (ODT), porque ele obedece às duas diretrizes básicas para aplicações na área fotovoltaica: possui um ponto de ebulição maior do que o solvente hospedeiro, além da capacidade de dissolver seletivamente derivados do fulereno ( $C_{60}$ ), promovendo assim uma melhor separação de fase entre material doador e aceitador e favorecendo a interação entre as cadeias de P3HT, algo que seria perceptível no espectro UV-Vis.

Ao compararmos os espectros dos filmes preparados a partir da solução com e sem o solvente aditivo, nota-se alterações relevantes – os filmes preparados com octanoditiol apresentam absorvância mais elevada. Esse resultado pode ser explicado pelo fato do solvente aditivo diminuir a taxa de evaporação da blenda durante o processo de *spin coating*. Isso leva a produção de filmes mais espessos e, conseqüentemente, uma maior absorvância.

No que tange à velocidade de rotação, percebemos que ela produz modificações perceptíveis na intensidade de absorção: as camadas que foram depositadas com a velocidade mais alta (4.000 rpm) exibem uma menor absorvância.

Esse comportamento se enquadra dentro do esperado, tendo em vista que a velocidade de rotação interfere na espessura dos filmes produzidos; elas são variáveis inversamente proporcionais, isto é, altas velocidades produzem camadas mais finas e vice-versa. Por conseguinte, há uma alteração na absorbância pelos filmes finos da camada ativa, pois, de acordo com a lei de Beer-Lambert, um maior caminho óptico (camadas de maior espessura) acarreta em maior absorção da radiação incidente.

Ainda analisando os espectros UV-Vis segundo a velocidade de rotação, percebemos que esse parâmetro não ocasiona deslocamento dos picos de absorção (para azul ou vermelho). Isso sugere que não houve modificação na estrutura do polímero doador, relacionada com o comprimento de conjugação ou interação entre as cadeias do P3HT. Tal resultado indica que a velocidade de rotação interfere simplesmente na intensidade de absorção da radiação incidente.

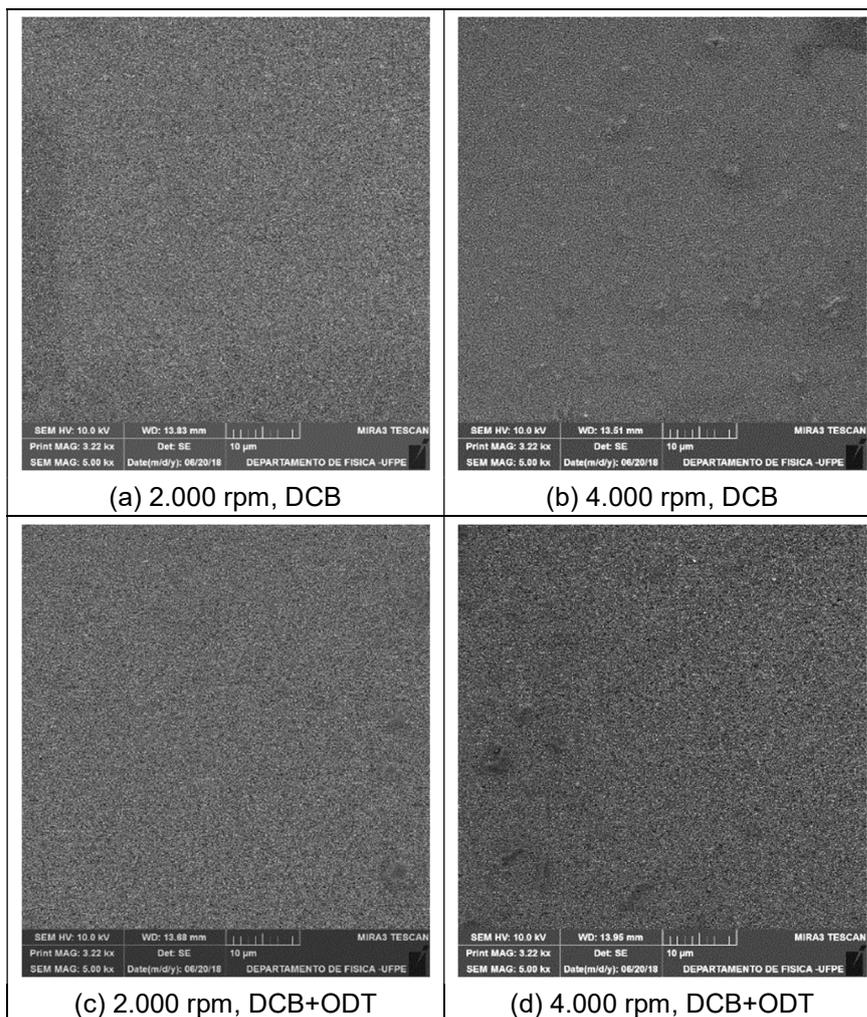
## 5.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

### 5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias do MEV nos ajuda a estabelecer as características das superfícies dos filmes poliméricos e sua homogeneidade. Na Figura 5.2, trazemos uma comparação entre as imagens dos filmes da camada ativa de P3HT:PCBM variando os dois parâmetros selecionados para este estudo: velocidade de rotação (2.000 rpm e 4.000 rpm) e o uso ou não do solvente aditivo (octanoditol).

Analisando primeiramente a interferência da velocidade de rotação, vemos que para a condição de 4.000 rpm – Figura 5.2 (b) e (d) – existe a formação de irregularidades na superfície dos filmes, com a presença de algumas protuberâncias. Enquanto que a velocidade de 2.000 rpm produz filmes com uma superfície mais lisa e homogênea.

**Figura 39 – Micrografia de MEV da camada ativa dos filmes de P3HT:PCBM.**



Fonte: Elaboração própria.

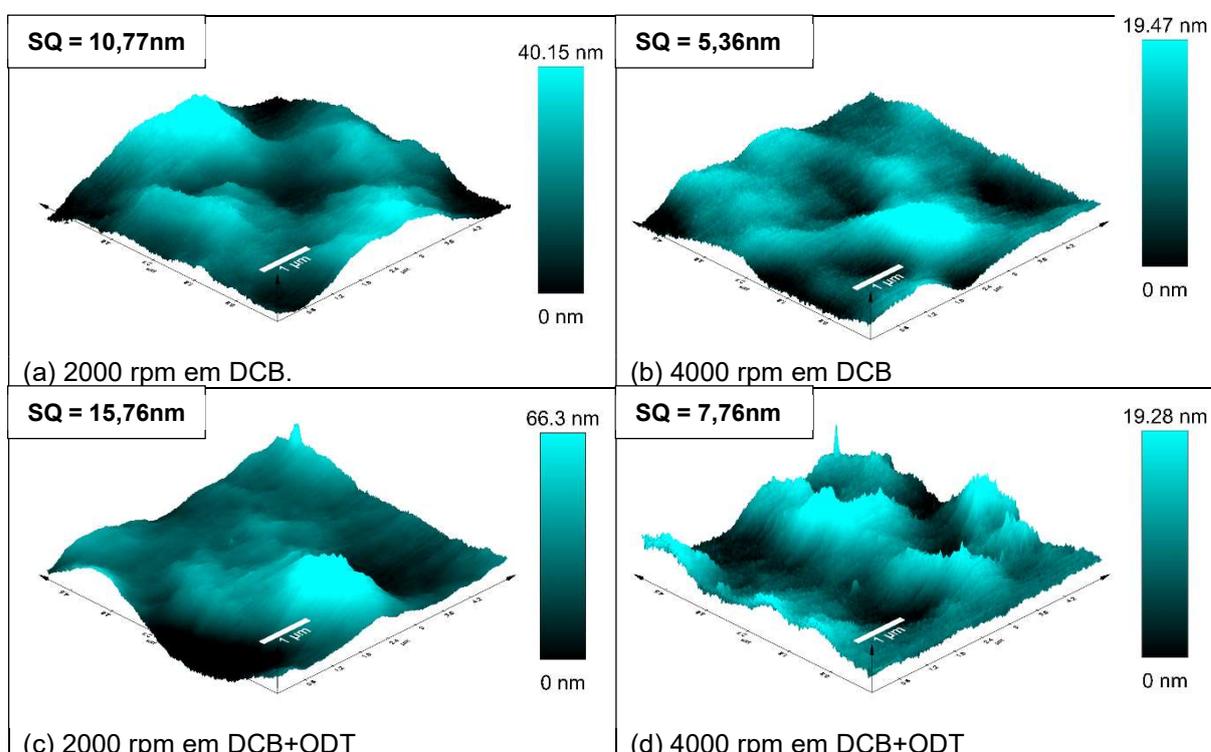
Em relação ao octanoditiol como solvente aditivo, é possível perceber que seu uso associado à velocidade de 2.000 rpm não produz grandes modificações, ambos os filmes das Figuras 5.2 (a) e (c) aparentam uma superfície bastante uniforme. Contudo, para a velocidade mais alta (4.000 rpm) o efeito do octanoditiol é mais significativo, sua utilização acarreta uma maior homogeneidade.

As modificações produzidas pelo uso do octanoditiol podem ser explicadas pelo fato de que esse solvente tem um ponto de ebulição de 269°C, acima da temperatura de ebulição do 1,2-diclorobenzeno (183°C). Segundo Lee et al. (2008), esse fato leva a uma taxa de evaporação mais lenta, fazendo com que as moléculas de PCBM permaneçam mais tempo em contato com o solvente durante o processo de *spin coating*, melhorando significativamente a morfologia, já que o solvente aditivo tem a característica de dissolver seletivamente as moléculas do material aceitador, de modo que elas podem se dispersar melhor na blenda polimérica.

## 5.2.2 Microscopia de Força Atômica

Para analisar a topografia da superfície obtivemos imagens por Microscopia de Força Atômica no modo contato e analisamos os valores da rugosidade, que optamos ser caracterizada pela raiz quadrada média das alturas (SQ), que corresponde ao desvio padrão em relação ao plano médio da superfície. Quanto maior o valor de SQ, maiores serão as oscilações das alturas em torno do plano de referência em XY.

**Figura 40 – Comparação entres as topografias por AFM da superfície dos filmes P3HT:PCBM.**

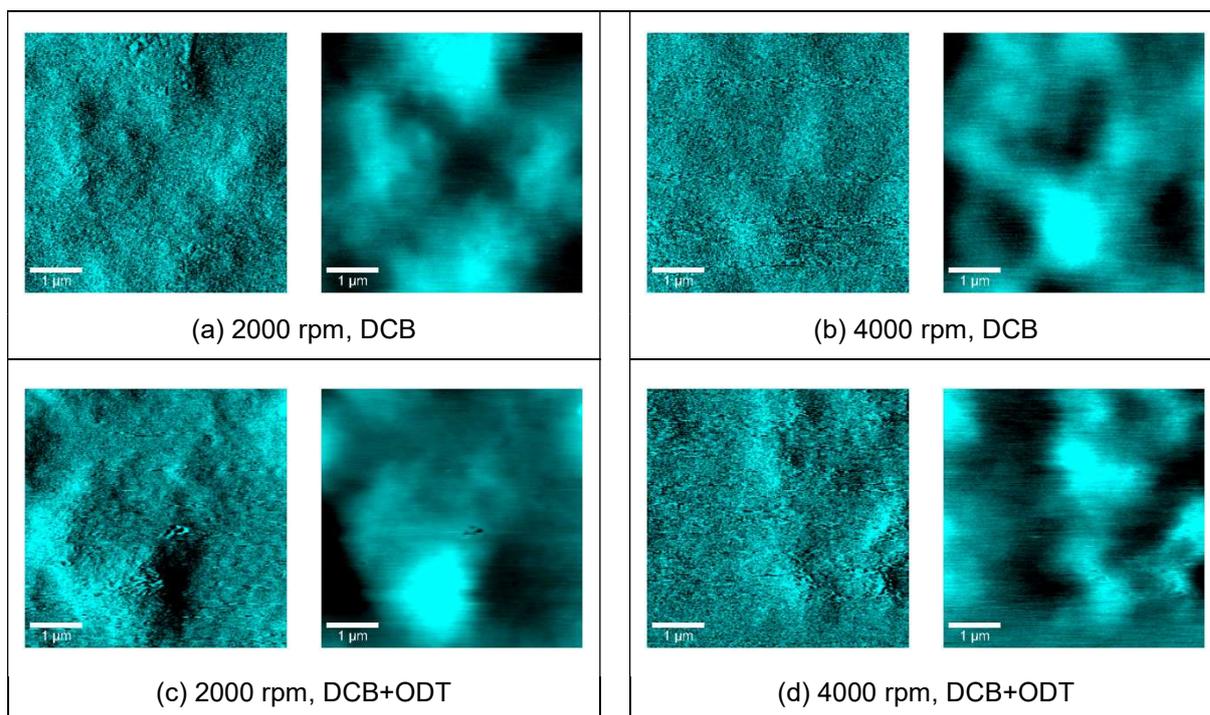


Fonte: Elaboração própria.

A partir das imagens da Figura 5.3, percebemos que baixas velocidades de deposição e o uso do octanoditiol levam a uma maior rugosidade dos filmes de P3HT:PCBM. De acordo com (BAEK et al., 2015), a maior rugosidade da superfície pode ser benéfica, pois aumenta a área de contato com o metal que venha a ser depositado, o que produziria um aumento na densidade de corrente de curto-circuito.

Complementando a análise morfológica por AFM dos filmes de P3HT:PCBM, temos a Figura 5.4, na qual, além da rugosidade, podemos ver a separação de fase entre os materiais.

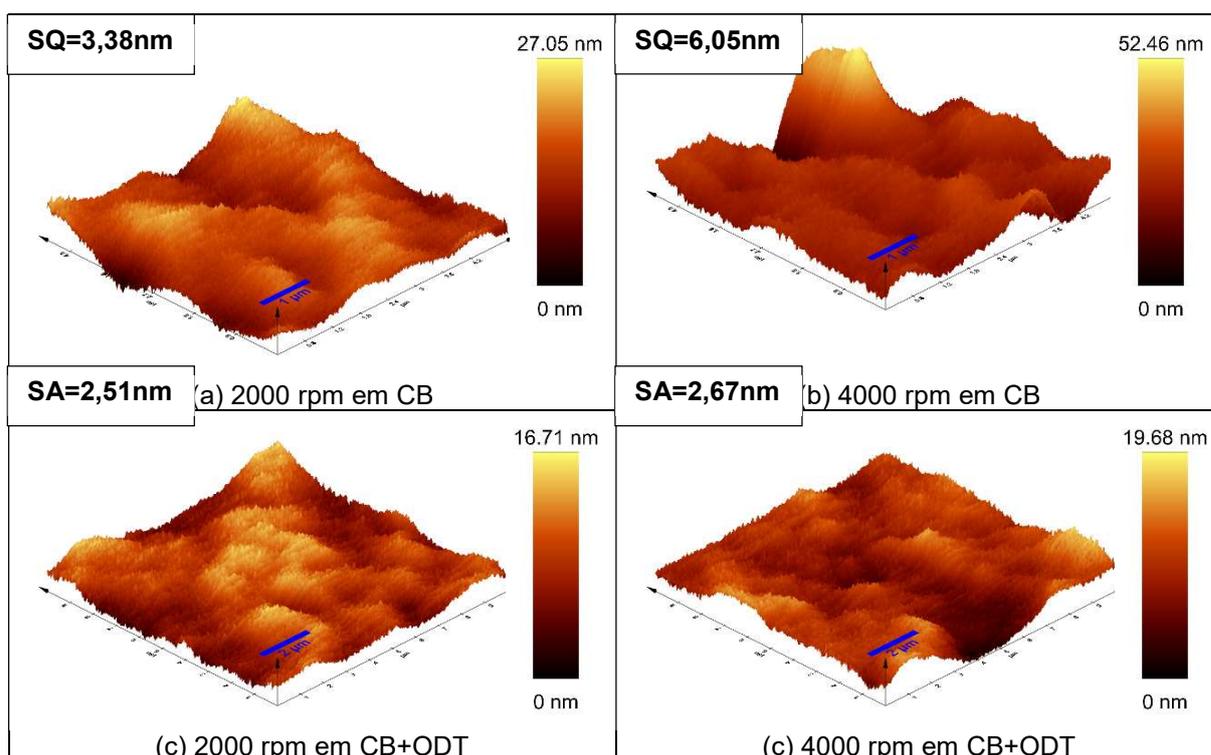
**Figura 41 – Comparação entre as imagens de fase e imagens topográficas por AFM para os filmes de P3HT:PCBM.**



Fonte: Elaboração própria.

Curiosos em verificar o efeito dos mesmos parâmetros sobre o material doador isoladamente, a fim de corroborar as suposições iniciais e proporcionar uma interpretação mais aprofundada dos dados anteriores, fizemos as medidas de AFM em filmes de P3HT sem o PCBM, isto é, amostras em que não houve a formação da blenda de heterojunção. Na Figura 5.5 temos os resultados.

Figura 42 – Comparação entre as topografias por AFM da superfície dos filmes de P3HT.



Fonte: Elaboração própria.

Comparando a rugosidade dos filmes preparados com as diferentes condições propostas, percebe-se uma similaridade entre seus valores, o que indica que o solvente aditivo não interage com o polímero doador P3HT, uma vez que não afeta consideravelmente sua morfologia.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

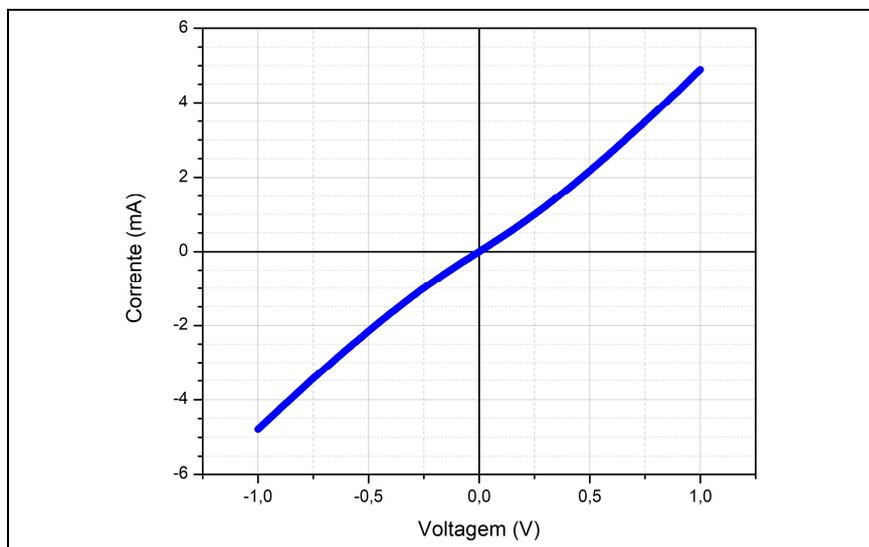
Para essa última etapa de caracterização elétrica, diferentemente das caracterizações anteriores, era necessário o eletrodo metálico. Diversas tentativas foram levadas a cabo, sendo o principal desafio a deposição do contato de alumínio, que atua como catodo e, portanto, é essencial.

As medidas elétricas foram realizadas sob iluminação solar simulada. Nessa situação, como já foi explicado no Capítulo 2, as curvas JxV deveriam apresentar uma semelhança com a curva de um diodo retificador.

Entretanto, em relação à caracterização elétrica em regime D.C., as curvas JxV dos dispositivos fotovoltaicos produzidos neste trabalho apresentaram um

comportamento diferente dos previstos teoricamente e do que se encontra na literatura, como se pode observar na Figura 5.6.

**Figura 43 – Curva JxV do dispositivo fotovoltaico de heterojunção de volume com estrutura de ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al.**



Fonte: Elaboração própria.

A representação gráfica dos pontos experimentais, apresenta uma certa semelhança a um resistor ôhmico, haja vista a relação de linearidade quase perfeita entre a corrente e a tensão. A curva ainda passa pelo ponto de intersecção dos eixos, indicando a ausência de um potencial de barreira, típica dos semicondutores.

Desta maneira, fica como perspectiva um estudo futuro mais detalhado para elucidar as razões que ocasionaram essa incoerência da caracterização elétrica em relação à que se encontra na literatura.

Porém, baseando-se nas demais caracterizações realizadas (óptica e morfológica), a condição mais indicada, dentre as abordadas neste trabalho, na produção dos filmes para a camada ativa baseada em P3HT:PCBM é utilizar o solvente aditivo (octanoditiol) com a velocidade de rotação mais baixa (2.000 rpm). Esses parâmetros levam à produção de um filme que absorve mais radiação, acarretando numa maior geração de éxcitons e, conseqüentemente, podem produzir mais portadores de carga livre para serem coletados pelos eletrodos. Além disso, essas condições favorecem a rugosidade da superfície, ao aumentar a área de contato com o eletrodo de alumínio, permitindo um maior fluxo de elétrons.

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A partir do conjunto de caracterização morfológica apresentado, podemos concluir que o uso do octanoditiol (ODT) como solvente aditivo produz ligeiras modificações nas superfícies dos filmes poliméricos de P3HT:PCBM. Sua adição ao solvente hospedeiro, ainda que em pequenas proporções, modifica a rugosidade dos filmes produzidos a partir da blenda polimérica, embora não atue de modo relevante sobre o material doador (P3HT). Ele também interfere mais significativamente na uniformidade da superfície quando é empregado em altas velocidades de deposição.

Quando o foco é a velocidade de rotação, percebe-se que esse parâmetro produz mais variações nas características dos filmes, comparado ao uso do octanoditiol. Velocidades mais baixas produzem filmes com uma superfície mais uniforme (como indicado pelas imagens de MEV) e com maior rugosidade (medidas de AFM). A partir dos espectros UV-Vis, observou-se que a velocidade de deposição também influencia na intensidade de absorvância do material, o que está em concordância com o estabelecido na literatura – sabe-se que o aumento da velocidade de rotação leva à formação de filmes menos espessos e, por conseguinte, a uma menor absorção.

Em relação ao comportamento elétrico, os resultados obtidos não estão coerentes com o previsto teoricamente: as curvas J-V dos dispositivos aqui confeccionados apresentaram um comportamento ôhmico, enquanto se esperava uma curva semelhante à de um diodo retificador. Entretanto, mesmo sem o sucesso esperado, o estudo teve relevância para o domínio dessa técnica de caracterização elétrica. As células solares são bastante sensíveis e todos os fatores ao longo do processo – desde a limpeza dos substratos até a deposição da camada metálica – precisam ser bem controlados para prover bons resultados.

Apesar de não ter sido possível determinar os valores da eficiência, baseando-se nas caracterizações complementares realizadas (óptica e morfológica), a condição mais indicada, dentre as abordadas neste trabalho, na produção dos filmes para a camada ativa baseada em P3HT:PCBM é utilizar o solvente aditivo (octanoditiol) com a velocidade de rotação mais baixa (2.000 rpm). Esses parâmetros levam à produção de um filme que absorve mais radiação, acarretando numa maior

geração de éxcitons e, conseqüentemente, podem produzir mais portadores de carga livre para serem coletados pelos eletrodos. Além disso, essas condições favorecem a rugosidade da superfície, ao aumentar a área de contato com o eletrodo de alumínio, permitindo um maior fluxo de elétrons.

Como perspectiva, fica o interesse em complementar as análises morfológicas e óptica com a caracterização elétrica em regime de corrente contínua. Ambicionamos investigar as possíveis falhas no processo de confecção do dispositivo e, assim, obter as curvas JxV características das células fotovoltaicas, que possibilitaria a determinação do coeficiente de conversão energética. Dessa maneira, portanto, poderíamos dar continuidade à investigação sobre a interferência dos parâmetros deste trabalho sobre o coeficiente de conversão energética dos dispositivos fotovoltaicos e a busca pela sua otimização.

Além disso, têm-se a possibilidade de investigar o comportamento elétrico em regime de corrente alternada, com a variação da frequência, por meio das medidas de impedância elétrica. Tal caracterização permitiria estudar os mecanismos de condução de materiais desordenados e calcular a mobilidade de portadores de carga para os diferentes dispositivos.

No nosso grupo de pesquisa, temos alguns trabalhos na área fotovoltaica, que podem ser combinados, abrindo-se então um leque de possibilidades para a construção de novas células fotovoltaicas, visando eficiência competitiva a partir de materiais mais acessíveis e de baixo custo.

## REFERÊNCIAS

ADAMS, W. G.; DAY, R. E. The Action of Light on Selenium. Proceedings of the Royal Society of London, Volume 25, **1877**, p. 113-117. DOI: 10.1098/rspl.1876.0024

AGRAWAL D.H; PATHAN, A.M.; BHATT, P.M.; DAVE, B.V.; BORA, N.V.. A Portable Experimental set-up for AFM to work at cryogenic temperature. National Conference on Recent Trends in Engineering & Technology. June 2012. DOI: 10.1063/1.4710113

AKAMATU, H; INOKUCHI, H; MATSUNAGA, Y. (1954) Electrical Conductivity of the perylene bromine complex. **Nature**, 173 (4395): 168 – 169.

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. **Boletim de Informações Gerenciais**. Junho, 2017.

BAEK, Woon-Hyuk; YANG, Hyun; YOON, Tae-Sik; KANG, C.J.; LEE, Hyun Ho; KIM, Yong-Sang. Effect of P3HT:PCBM concentration in solvent on performances of organic solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 93, 2009, 1263–1267. DOI: 10.1016/j.solmat.2009.01.019

BARROS, Yuri Alexandre. [Dissertação] **Controle da Condutividade de Filmes Finos de PEDOT:PSS**. Recife, 2017.

BENTEN, Hiroaki; MORI, Daisuke; OHKITA, Hideo; ITO, Shinzaburo. Recent research progress of polymer donor/polymer acceptor blend solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, 2016, 4, 5340. DOI: 10.1039/c5ta10759h

BOGNER, A. et al. A history of scanning electron microscopy developments: towards “wet-stem” imaging. *Micron*, New York, v. 38, n. 4, p. 390-401. July, 2007. DOI:10.1016/j.micron.2006.06.008

BRABEC, C. J., ZERZA, G.; CERULLO, G.; De SILVESTRI, S., LUZZATI, S.; HUMMELEN, J. C.; SARICIFTCI, N. S. Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time. *Chemical Physics Letters*, 340 (**2001**), 232 - 236. DOI: 10.1016/S0009-2614(01)00431-6

BRABEC, Christoph J. et al. **Organic Photovoltaic: concepts and realization**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 2003.

CHENG, Pei; ZHAN, Xiaowei. Stability of organic solar cells: challenges and strategies. **Chem. Soc. Rev.**, 2016, **45**, 2544-2582. DOI: 10.1039/C5CS00593K

CHIU, Mao-Yuan.; JENG, U-Ser Jeng.; SU, Ming-Shin.; WEI, Kung-Hwa. Morphologies of Self-Organizing Regioregular Conjugated Polymer/Fullerene Aggregates in Thin Film Solar Cells. **Macromolecules** 2010, 43, 428. DOI: 10.1021/ma901895d

CHOY, Wallace C. H., FUNG, Dixon D. S. **Organic Solar Cells: Materials and Device Physics**. Springer, Hong Kong: 2013.

DANG, M. T.; HIRSCH, L.; WANTZ, G.; WUEST, James D. Controlling the Morphology and Performance of Bulk Heterojunctions in Solar Cells. Lessons Learned from the Benchmark Poly(3-hexylthiophene):[6,6]-Phenyl-C<sub>61</sub>-butyric Acid Methyl Ester System. American Chemical Society Publications, **Chemical Reviews**: 2013, 113, 3734 – 3765. DOI: 10.1021/cr300005u

DEDAVID, B. A.; GOMES C. I.; MACHADO G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico]** Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p. ISBN: 978-85-7430-70

DeLONGCHAMP, Dean M. et al. Variations in Semiconducting Polymer Microstructure and Hole Mobility with Spin-Coating Speed. *Chemistry of Materials*, **2005**, 17 (23), p. 5610–5612. DOI: 10.1021/cm0513637

DENLER, Gilles; SCHARBER, Markus C.; BRABEC, Christoph. Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. **Advanced Materials**. 2009, 21, 1323 – 1338. DOI: 10.1002/adma.200801283

DUARTE, André Pires. [Dissertação] **Otimização de células solares orgânicas do tipo P3HT:PCBM**. 2013

FACCHETTI, Antonio. Polymer donor-polymer acceptor (all-polymer) solar cells. *Materials Today*. Volume 16, nº 4, 2013.

GARRIDO, Toni; FARIAS, Bino; LAZÃO; Da GAMA. A estrada. Intérprete: Cidade Negra. In: CIDADE NEGRA. **Quanto mais curtido melhor**. Rio de Janeiro: Epic/Sony Music, 1988. CD. Faixa 5.

GONÇALVES, Macário Granja. [Dissertação] **Transporte eletrônico em nanoestruturas fotovoltaicas de heterojunção orgânica**. Recife, 2015.

GREEN, Martin A. Silicon Photovoltaic Modules: A Brief History of the First 50 Years. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd., **2005**, 13: 447 – 445. DOI: 10.1002/pip.612

GREEN RINHO ENERGY (SITE, 2016)

GRIFFITHS, David. **Eletrodinâmica**. São Paulo: Pearson, 2011. 3ª edição.

GUNES, Serap; NEUGEBAUER, Helmut; SARICIFTCI, Niyazi Serdar. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chemical Reviews*. 2007, 107, No 4, 1324-1338. DOI: 10.1021/cr050149z

HEEGER, A. J.; WUDL, F.; YU, G.; GAO, J.; HUMMELEN, J. C. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. **Science**: 1995, vol. 270, 1789 – 1791.

HOPE, Harald; SARICIFTCI, Niyazi Serdar. Organic solar cells: An overview. *J. Mater. Res.*, Vol. 19, No. 7, **2004**. DOI: 10.1557/JMR.2004.0252

HUANG et al., Bulk Heterojunction Solar Cells: Morphology and Performance Relationships. **Chemical Reviews**, 2014, 114, 7006–7043. American Chemical Society Publications. DOI: 10.1021/cr400353v

KADEM, Burak; HASSAN, Aseel. The effect of fullerene derivatives ratio on P3HT-based organic solar cells. **Energy Procedia**, 74, 2015, p. 439 – 445. International Conference on Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability, TMREES15. DOI: 10.1016/j.egypro.2015.07.647

KEARNS, David; CALVIN, Melvin. Photovoltaic Effect and Photoconductivity in Laminated Organic Systems. *The Journal of Chemical Physics*, **29**, 950 (1958). DOI: 10.1063/1.1744619

KESTENBAC, H.J.; BOTA FILHO W.J. **Microscopia eletrônica transmissão e varredura**. São Paulo: ABM, 1994.

KRAUSE, S.; CASU, M. B.; SCHÖLL, A.; UMBACH, E. Determination of transport levels of organic semiconductors by UPS and IPS. **New Journal of Physics**, 10 (2008). doi:10.1088/1367-2630/10/8/085001

Laboratório de Filmes Finos. **Universidade de São Paulo**, 2014. Disponível em: <<http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html>>. Acesso em 16 de julho de 2018.

LEE, Jae Kwan; MA, Wan Li; BRABEC, Christoph J.; YUEN, Jonathan; MOON, Ji Sun; KIM, Jin Young; LEE, Kwanghee; BAZAN, Guillermo C.; HEEGER, Alan J. Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells. **Journal of the American Chemical Society**. **2008**, 130, 3619-3623. DOI: 10.1021/ja710079w

LI, Ligui; NIU, Wenhan; ZHAO, Xiaoli; YANG, Xiaoniu; CHEN, Shaowei, Chen. Recent Progress in Nanoscale Morphology Control for High Performance Polymer Solar Cells. **Science of Advanced Materials**, 2015 Vol. 7, No 10, p. 2021–2036. DOI: 10.1166/sam.2015.2258

LOU, Sylvia J.; SZARKO, Jodi M.; XU, Tao; YU, Luping; MARKS, Tobin J.; CHEN, Lin X. Effects of Additives on the Morphology of Solution Phase Aggregates Formed by Active Layer Components of High-Efficiency Organic Solar Cells. **Journal of the American Chemical Society**, 2011, 133, 20661–20663. DOI: 10.1021/ja2085564

LU, Luyao et al. Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. American Chemical Society Publications, **Chemical Reviews**: 2015, 115, 12666-12731. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00098

LUNT, Richard R.; GIEBINK, Noel C.; BELAK, Anna A.; BENZIGER, Jay B.; FORREST, Stephen R.. Exciton diffusion lengths of organic semiconductor thin films

measured by spectrally resolved photoluminescence quenching. *Journal Of Applied Physics*, **105**, 053711 (2009). DOI: 10.1063/1.3079797

MAYER, Alex C., SCULLY, Shawn R.; HARDIN, Brian E.; ROWELL, Michael W.; McGEHEE, Michael D. Polymer-based solar cells. *Materials Today*, 2007, Vol. 10, 11.

MENGISTIE, Desalegn A.; IBRAHEM, Mohammed A.; WANG, Pen-Cheng; CHU, Chih-Wei. Highly Conductive PEDOT:PSS Treated with Formic Acid for ITO-Free Polymer Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6, 2292–2299. DOI: 10.1021/am405024d

MOZER, A. J.; SARICIFTCI, N. S. Conjugated Polymer-Based Photovoltaic Devices. In: *Conjugated polymers: Processing and Applications*. 3rd ed. / Edited by Terje. A Skotheim and John Reynolds. CRC Press, Taylor & Francis Group, **2007**.

NARDES, A.M.; KEMERINK, M.; KOK, M.M. de, VINKEN, E.; MATUROVA, K., JANSSEN, R.A.J.. Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT:PSS thin films treated with sorbitol. *Organic Electronics* **9**, 2008. p. 727–734. DOI: 10.1016/j.orgel.2008.05.006

NUNZI, Jean-Michel. Organic photovoltaic materials and devices. *C. R. Physique* **3** (2002) 523–542.

OLIVEIRA, Isadora R. N. et al. Corantes e medidas colorimétricas em alimentos. In: **Ciência e Tecnologia de Alimentos: sustentabilidade, desafio e inovação/** Organizadores: Allan Robledo Fialho e Moraes [et al.] – Cap. 6. Rio Parnaíba: Campus Rio Paranaíba, 2017.

ONU, Department of Economic and Social Affairs. **World Population Prospects: The 2017 Revision, Key Findings and Advance Tables**. Working Paper No. ESA/P/WP/248. New York, 2017

OUYANG, Jianyong. Solution-Processed PEDOT:PSS Films with Conductivities as Indium Tin Oxide through a Treatment with Mild and Weak Organic Acids. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5, 13082–13088. DOI: 10.1021/am404113n

PARK, Sung Heum et al. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nature Photonics*, Vol. 3, 2009. DOI: 10.1038/NPHOTON.2009.69

PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S.; VYVYAN, James A. Ultraviolet spectroscopy. In: **Introduction to Spectroscopy**. Cengage Learning (2014). Cap. 10. p.377 – 613.

PEREZ, Louis A. et al. The Role of Solvent Additive Processing in High Performance Small Molecule Solar Cells. *Chemistry of Materials*, **2014**, 26, 6531 – 6541. DOI: 10.1021/cm5031987

PINTO, E. P.; RAMOS, G. Q.; FONSECA FILHO, H. D. **O Microscópio de Força Atômica (AFM)**: importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica. Artigo de revisão de literatura Estação Científica (UNIFAP) ISSN 2179-1902 Macapá, v. 3, n. 2, p. 41-50, jul.-dez. 2013

ROCHA-FILHO, Romeu C. **Química Nova Na Escola**, Atualidades de Química – Fullerenos, N° 4, novembro 1996. Os Fullerenos e sua espantosa geometria.

ROESING, Miranda; HOWELL, Jason; BOUCHER, David. Solubility characteristics of poly(3-hexylthiophene). Wiley Periodicals, Inc. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **2017**, 55, 1075–1087. DOI: 10.1002/polb.24364

RISPENS, M. T.; HUMMELEN, J. C.. Photovoltaic applications. In: **Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties**. Editado por: Dirk M. Guldi, Nazario Martin. Cap. 12. 387-435. Springer, 2002.

RUDERER Mathias A. et al. Solvent-Induced Morphology in Polymer-Based Systems for Organic Photovoltaics. **Advanced Functional Materials**, 2011, 21, 3382–3391. DOI: 10.1002/adfm.201100945

SAHARE, Sanjay; VELDURTHI, Naresh; DATAR, Suwarna; BHAVE, Tejashree. Photon assisted conducting atomic force microscopy study of nanostructured additives in P3HT:PCBM. **The Royal Society of Chemistry Advances**, 2015, 5, 102795–102802. DOI: 10.1039/c5ra20266c

SORBAWIKI. Schematic of UV- visible spectrophotometer. In: Wikipedia. (2014).

SPANGGAARD, Holger; KREBS, Frederik C., A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. Solar Energy Materials & Solar Cells, **2004**, 83, 125–146. DOI: 10.1016/j.solmat.2004.02.021

TANG, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. Appl. Phys. Letters, 48, 183 (**1986**). DOI: 10.1063/1.96937

TAYLOR, Jeffrey F. Spin Coating: An Overview. Sony Chemicals Corp. of America, **2001**.

VALLÊRA, Antônio M.; BRITO, Miguel Centeno. Meio século de história fotovoltaica. Gazeta de Física. **2006**, Vol. 29, p. 10–15.

VILALTA-CLEMENTE, Arantxa; GLOYSTEIN Kathrin. Principles of Atomic Principles Force Microscopy (AFM). Physics of Advanced Materials Winter School, 2008.

XIA, Yijie; OUYANG, Jianyong. PEDOT:PSS films with significantly enhanced conductivities induced by preferential solvation with cosolvents and their applications in polymer photovoltaic cells. **Journal of Materials Chemistry**, 2011, 21, 4927 – 4936. DOI: 10.1039/c0jm04177g.

XIE, Yuanpeng et al. Butanedithiol Solvent Additive Extracting Fullerenes from Donor Phase To Improve Performance and Photostability in Polymer Solar Cells. **Applied Materials & Interfaces**, **2017**, 9, 9918–9925. DOI: 10.1021/acsami.6b16538

YADAV L. D. S. Ultraviolet (UV) and Visible Spectroscopy. In: **Organic Spectroscopy**. Springer, Dordrecht (2005). Cap. 2. p. 7 – 51. DOI: 10.1007/978-1-4020-2575-4\_2.

YU, G.; GAO, J.; HUMMELEN, J. C.; WUDL, F.; HEEGER, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*, **1995**, Vol. 270.

ZHAO, Wenchao; LI, Sunsun; ZHANG, Shaoqing; LIU, Xiaoyu; HOU, Jianhui. Ternary Polymer Solar Cells based on Two Acceptors and One Donor for Achieving 12.2% Efficiency. **Advanced Materials**. Volume 29, Issue 2, 2017. DOI: 10.1002/adma.201604059