

RODOLFO DAL ALVA PINTO

Estudo de células solares orgânicas de heterojunção com camada ativa binária e ternária

**Monografia apresentada à
Faculdade de Tecnologia de São
Paulo para a obtenção do título de
Tecnólogo em Materiais**

**São Paulo
2014**

RODOLFO DAL ALVA PINTO

Estudo de células solares orgânicas de heterojunção com camada ativa binária e ternária

**Monografia apresentada à
Faculdade de Tecnologia de São
Paulo para a obtenção do título de
Tecnólogo em Materiais**

Orientador:

Prof. Dr. Gerson dos Santos

Universidade de São Paulo

EMBRAPA

*Centro Universitário Estácio Radial de
São Paulo*

São Paulo

2014



CENTRO PAULA SOUZA



ATA DE TRABALHO DE GRADUAÇÃO

Aluno (a): RODOLFO DAL ALVA

Nº de Matrícula: 10209011

Título do Trabalho: "Estudo de Células Solares Orgânicas de Heterojunção com Camada Ativa Binária e Ternária".

Data da Apresentação: 10 de junho de 2014

Horário: 19:00 hs

Local: 57 - A

Orientador (a): Prof. Dr. Gerson dos Santos

	Nota
Membros da Banca: Prof. Dr. Gerson dos Santos	<u>10</u>
Prof. Dr. Marco R. Cavallari	<u>10</u>
Profa. Dra. Vanessa Duarte Del Cacho	<u>10</u>

Nota Mínima para aprovação: ≥ 7

Observação da Banca: O aluno se compromete a entregar a versão revisada.

Rodolfo D. A. Pinto
Ciente Rodolfo Dal Alva

Marco R. Cavallari
Prof. Dr. Marco R. Cavallari

Gerson dos Santos
Prof. Dr. Gerson dos Santos

Vanessa Duarte Del Cacho
Profa. Dra. Vanessa Duarte Del Cacho

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	10
RESUMO.....	12
ABSTRACT	13
1. INTRODUÇÃO	14
1.1. HISTÓRICO SOBRE CÉLULAS SOLARES INORGÂNICAS, POLÍMEROS SEMICONDUCTORES E CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS.....	19
1.1.1. Células Solares Inorgânicas	19
1.1.2. Polímeros semicondutores	20
1.1.3. Células Solares Orgânicas	21
1.2. ESTADO DA ARTE	22
1.2.1. Aspectos gerais sobre células solares inorgânicas e orgânicas...	22
1.2.2. Arquiteturas de filmes finos em Células Solares Orgânicas.....	26
1.3. ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES.....	30
1.3.1. Definições sobre parâmetros e figuras de mérito em Células Solares	31
1.3.1.1. Massa de Ar (Air Mass – AM).....	31
1.3.1.2. Corrente de Curto-Circuito (I_{sc}).....	32
1.3.1.3. Tensão de Circuito-Aberto (V_{oc})	33
1.3.1.4. Potência Máxima (P_M)	33
1.3.1.5. Fator de Forma (FF).....	33
1.3.1.6. Eficiência de conversão energética (PCE)	33
1.4. JUSTIFICATIVAS.....	34

1.5. OBJETIVOS	36
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
2.1. Processo de fabricação das Células Solares Orgânicas de Heterojunção 37	
2.2 Procedimento experimental para a caracterização funcional dos dispositivos fotovoltaicos.....	42
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
3.1. Comparação entre Células Solares com camada ativa binária e ternária com e sem processo térmico e com clorobenzeno como solvente	43
3.2. Células Solares com variação da concentração em massa da camada ativa ternária com aquecimento térmico final e diclorobenzeno como solvente	47
4. CONCLUSÕES	51
5. PERSPECTIVAS.....	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54
PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS.....	59
PRÊMIOS RECEBIDOS.....	60

*“Aprender é a única coisa da qual a mente nunca se cansa, nunca tem medo e
nunca se arrepende”.*

Leonardo da Vinci

AGRADECIMENTOS

Ao meu amigo Rafael, por um dia ter me dito “Há um curso na Fatec que é a sua cara”.

A minha família, cuja linguagem de amor me reconforta à medida que eu a compreendo.

Aos meus amigos Almir, Arthur, Elton, Fernando, Evelyn, Guilherme, Jefferson, Leandro, Lucas, Marcela, Roberto, Samanta e Tiago, cujas atitudes e palavras me fizeram recuperar a fé nos seres humanos, inclusive em mim mesmo.

Ao meu orientador Gerson, com toda sua compreensão, dedicação, receptividade e serenidade, sem as quais este trabalho e suas consequências não seriam possíveis.

À professora Vanessa, através da qual conheci Gerson e, junto dele e de Davinson, exemplos para qualquer fatecano seguir.

Ao prof. Fernando Josepetti Fonseca por permitir a utilização da infraestrutura do Laboratório de Microeletrônica (LME) e do Grupo de Eletrônica Molecular.

Aos técnicos do LME por auxiliar nos processos de fabricação das células solares.

A Deus, o Acaso ou o Multiverso. Não sei se existe, mas posso sentir. Isso já me basta.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fontes renováveis de energia, 1) Eólica, 2) Maremotriz, 3) Geotérmica e 4) Solar.....	14
Figura 2: Usina hidrelétrica Gov. José Richa em Salto Caxias, Paraná.	15
Figura 3: Mapa mundial com a irradiação solar média com indicação geográfica dos pontos com maior intensidade.	18
Figura 4: Pesquisadores responsáveis pelo desenvolvimento dos painéis de células solares (da esquerda para a direita, Pearson, Chapin e Fuller).	19
Figura 5: Estrutura química de polímeros semicondutores explorados no estudo de OLEDs e OSCs.	21
Figura 6: Estrutura básica de uma Célula Solar Inorgânica com indicação do par elétron-lacuna gerado.	23
Figura 7: Diagrama de níveis de energia para a junção PN formada a partir de um semicondutor inorgânico.	24
Figura 8: Diagrama de níveis de energia considerando o semicondutor inorgânico, com as bandas de valência e de condução e o orgânico com os níveis HOMO e LUMO.	25
Figura 9: Diagrama de níveis de energia dos materiais utilizados nas CSOs (TCO – <i>transparent conductive oxide</i> , óxido transparente condutor). Na figura consta a incidência de comprimentos de onda na região do visível, a geração do par elétron-lacuna e a separação de portadores de carga e o direcionamento dos mesmos para os eletrodos [10].	26
Figura 10: Diagrama esquemático de bandas de energia para uma Célula Solar Orgânica de camada única, com indicação de éxcitons gerados na camada de depleção (W).	27
Figura 11: Circuito elétrico equivalente para a Célula Solar Orgânica.	27
Figura 12: Diagrama esquemático das bandas de energia para uma Célula Solar Orgânica de camada dupla, considerando-se um material tipo P com função de doador de portadores de carga e outro, tipo N, com função de aceitador.	28
Figura 13: Diagrama esquemático para a BH-OSC, onde o filme fino ativo do dispositivo é constituído por uma blenda entre os materiais com função de doador e aceitador.	30
Figura 14: Curva característica de uma célula solar.	31
Figura 15: Representação de diferentes Massas de Ar.	32

Figura 16: A esquerda um protótipo de casaco produzido no centro de tecnologia industrial de Fukui, Japão e a direita uma mala produzida pela Konarka.	35
Figura 17: Eficiência de Células Solares em função do tempo, com destaque para o desenvolvimento das Células Solares Orgânicas (círculo preenchido em vermelho).	35
Figura 18: Projeto de máscaras para definição tanto do eletrodo transparente (ITO) como do metálico. O projeto conta também com o dimensionamento da placa de vidro para encapsulamento do dispositivo.	38
Figura 19: Estrutura química do PEDOT:PSS.	38
Figura 20: Estrutura química dos polímeros conjugados e fulerenos utilizados na fabricação das células solares orgânicas de heterojunção. Sendo (a) o polímero conjugado regioregular e (b) o fullereno modificado.	39
Figura 21: BH-OSC produzidas neste trabalho.	40
Figura 22: Estrutura de filmes finos utilizada para as células solares orgânicas de heterojunção.	41
Figura 23: Sistema <i>glove box</i> utilizado no trabalho.	41
Figura 24: Aparato experimental utilizado para a caracterização funcional das células solares orgânicas de Heterojunção produzidas. O aparato consta de um <i>Sourcemeater</i> , célula padrão e seu módulo de medida, um Variac e uma lâmpada dicróica calibrada para gerar o padrão AM 1.5.	42
Figura 25: BH-OSC com camada ativa binária sem processo térmico final.	43
Figura 26: BH-OSC com camada ativa binária com processo térmico final com temperatura de 150°C por 30 minutos.	44
Figura 27: OSC com camada ativa ternária sem processo térmico final.	45
Figura 28: BH-OSC com camada ativa ternária e processo térmico final com temperatura de 150°C por 30 minutos.	46
Figura 29: BH-OSC com camada ativa ternária com concentração em massa de 20 mg/ml.	48
Figura 30: BH-OSC com camada ativa ternária com concentração em massa de 40 mg/ml.	49
Figura 31: BH-OSC com camada ativa ternária com concentração de 60 mg/ml.	50

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

BH-OSC – *Bulk Heterojunction Organic Solar Cell* (Células Solar Orgânica de Heterojunção)

PCE e η – *Power Conversion Efficiency* (Eficiência de conversão de potência ou energética)

P3HT – Poli(3-hexiltiofeno)

PCBM – fenil-C61-ácido butírico metil éster (Fulereno modificado)

CC – corrente contínua

BASF AG – *Badische Anilin-und Soda-Fabrik Aktiengesellschaft*

PPV – poli(fenilenovinileno)

PFO – polifluoreno (PFO)

PVK – poli(vinilcarbazol)

OLED – *Organic Light Emitting Diode* (Diodo Orgânico Emissor de Luz)

OSC – *Organic Solar Cell* (Célula Solar Orgânica)

CuPC – *fitalocianina de cobre*

ITO – *Indium Tin Oxide* (óxido de índio estanho)

ISC – *Inorganic Solar Cell* (Célula Solar Inorgânica)

HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital* (Orbital Molecular de Maior Energia Ocupado)

LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (Orbital Molecular de Menor Energia Desocupado)

BV – banda de valência

BC – banda de condução

E_g – *energy gap* (região proibida)

TCO – *Transparent Conductive Oxide* (óxido transparente condutor)

W – Largura da camada de depleção

I_{PH} – corrente fotoinduzida

U e V_{OC} – tensão de circuito aberto

R_{SH} – resistência em paralelo

R_s – resistência série

C_{60} – fulereno

AM – *Air Mass* (Massa de ar)

FF – *Fill Factor* (Fator de preenchimento)

D – doador

A – aceitador

I_{SC} – corrente de curto-circuito

P_M – potência máxima

P_{in} – potência incidente

P_{out} – potência fornecida

NREL – *National Renewable Energy Laboratory* (Laboratório Nacional de Energia Renovável)

PEDOT:PSS – poli(3,4-etilenodioxítiofeno) dopado com poliestireno sulfonado

ADS – American Dye Source

RESUMO

O presente trabalho apresenta o estudo e desenvolvimento de Células Solares Orgânicas de Heterojunção (BH-OSC), em particular avaliando-se o impacto na eficiência de conversão energética (PCE) consoante a alterações na camada ativa. Em específico, estudou-se a camada ativa com dois materiais [P3HT:PCBM] (binária) e com três [P3HT:PCBM:Pentaceno] (ternária). Além disso, estudou-se a influência do solvente na preparação da solução da camada ativa e, adicionalmente, a resposta de dispositivos sob efeito de um tratamento térmico a 150°C por 30 minutos. Os resultados obtidos mostram que as células com camada ativa binária e que utilizam monoclorobenzeno como solvente e concentração em massa de 40 mg/ml, tem pior desempenho sob efeito do tratamento térmico, passando de uma eficiência de 1,61% para 1,02%. As células com camada ativa ternária possuem melhor desempenho que as binárias, independente do tratamento térmico. Nesta arquitetura de filmes finos, o tratamento térmico potencializou a eficiência, aumentando de 1,69%, sem tratamento térmico, para 1,86%. Dando sequência ao estudo de BH-OSC com camada ternária e alterando-se o solvente para diclorobenzeno, verificou-se que a eficiência aumentou de 1,86% para 2,9%. Estudos de variação da concentração em massa do solvente mostraram que efetivamente a concentração de 40 mg/ml mostrou-se a mais adequada para a estrutura de filmes finos adotada.

ABSTRACT

This work showed the study and development of Bulk Heterojunction Organic Solar Cells (BH-OSC), particularly evaluating the impact in the power conversion efficiency (PCE) considering changes on the thin film active layer. Specifically, the thin film active layer was studied employing two [P3HT:PCBM] (binary) and three [P3HT:PCBM:pentacen] (ternary) materials. Furthermore, the influence of the solvent in the active layer solution preparation was analyzed and, additionally, the devices response under annealing treatment of 150°C for 30 minutes. The results showed that binary BH-OSC active layer using monochlorebenzene as solvent and mass concentration of 40 mg/ml provided the worst performance when thermally annealed, PCE decreasing from 1.61% to 1.02%. BH-OSCs with ternary active layer showed a better performance than binary ones with no thermal annealing. In this thin films structure, the annealing treatment increased the efficiency from 1.69%, without annealing treatment, up to 1.86%. Following the ternary active layer on BH-OSCs study and changing the solvent to dichlorobenzene, it was noticed an efficiency increase from 1.86% to 2.9%. From mass concentration studies, it was observed that 40 mg/ml is the optimized value to study thin film structure.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente a demanda por fontes de energia renovável é crescente dado o fato de que predominantemente ainda se utiliza combustíveis fósseis, como o petróleo. Dentre as tecnologias que fornecem energia renovável destacam-se a energia eólica, a maremotriz, geotérmica, solar entre outras.



Figura 1: Fontes renováveis de energia, 1) Eólica, 2) Maremotriz, 3) Geotérmica e 4) Solar.¹

As usinas hidrelétricas também são consideradas geradoras de energia a partir de fonte de energia renovável. No caso, são as chuvas que preenchem os reservatórios e propiciam o acionamento de turbinas e geradores síncronos. Entretanto, este tipo de geração de energia elétrica consiste na formação de

¹ Figuras ilustrativas de fontes de energia renováveis extraídas da internet via busca Google e Bing.

estruturas para acumulo de água que ocupam largas áreas e, por vezes, inundam áreas que antes eram ocupadas por pessoas ou mesmo biomas que são característicos de cada região do globo e, por vezes, contam com espécies únicas da localidade, entre outras implicações político-sociais, a exemplo do que ocorre atualmente na construção das usinas de Belo Monte. A Figura 2 ilustra a usina Hidrelétrica Governador José Richa em Salto Caxias, Paraná, com capacidade de geração de 1240 MW.



Figura 2: Usina hidrelétrica Gov. José Richa em Salto Caxias, Paraná.

Outro tipo de fonte renovável é a energia eólica que é abundante em diversas partes do globo, mas que por outro lado demanda estudos de viabilidade para se gerar energia e também análise da velocidade do vento propícia conforme condições climáticas. Além disso, essa tecnologia não é apropriada para meios urbanos, pois implicaria em fluxos turbulentos e não conformes para a geração de energia, o que demanda a criação de linhas de transmissão, o que por sua vez pode tornar a instalação do parque eólico inviável. De modo análogo, a energia solar pode ser aproveitada com a instalação de uma usina solar. Em diversas partes do globo tais usinas estão gerando uma parte considerável de energia para completar a matriz energética principal. Exemplos de usinas solares instaladas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Principais usinas solares em operação no mundo.

Usina Solar	País	Potência de pico em CC (MW _p)
Topaz Solar Farm	USA	375
Agua Caliente Solar Project	USA	290
Charanka Solar Park	Índia	221
Golmud Solar Park	China	200
Mesquite Solar project	USA	150
Neuhardenberg Solar Park	Alemanha	145
Templin Solar Park	Alemanha	128.48
Toul-Rosières Solar Park	França	115
Perovo Solar Park	Ucrânia	100
Sarnia Photovoltaic Power Plant	Canadá	97 ^[25]
Montalto di Castro Photovoltaic Power Station	Itália	84.2
Finsterwalde Solar Park	Alemanha	80.7
Okhotnykovo Solar Park	Ucrânia	80

Usina Solar	País	Potência de pico em CC (MW_p)
Solarpark Senftenberg	Alemanha	78
Lieberose Photovoltaic Park	Alemanha	71.8
Rovigo Photovoltaic Power Plant	Itália	70
Olmedilla Photovoltaic Park	Espanha	60
Strasskirchen Solar Park	Alemanha	54
Puertollano Photovoltaic Park	Espanha	50

Muito embora a energia solar seja abundante, a implantação de uma usina solar, a exemplo da usina eólica, demanda estudos de viabilidade específicos sobre o dimensionamento dos painéis e a tecnologia apropriada, bem como análise da irradiância ao longo do ano na região a ser utilizada. A Figura 3 apresenta o mapa mundial com a irradiação solar média. Com base na figura, nota-se que embora o Brasil não esteja entre os lugares com pico de irradiação, a região nordeste apresenta-se como uma localização promissora.

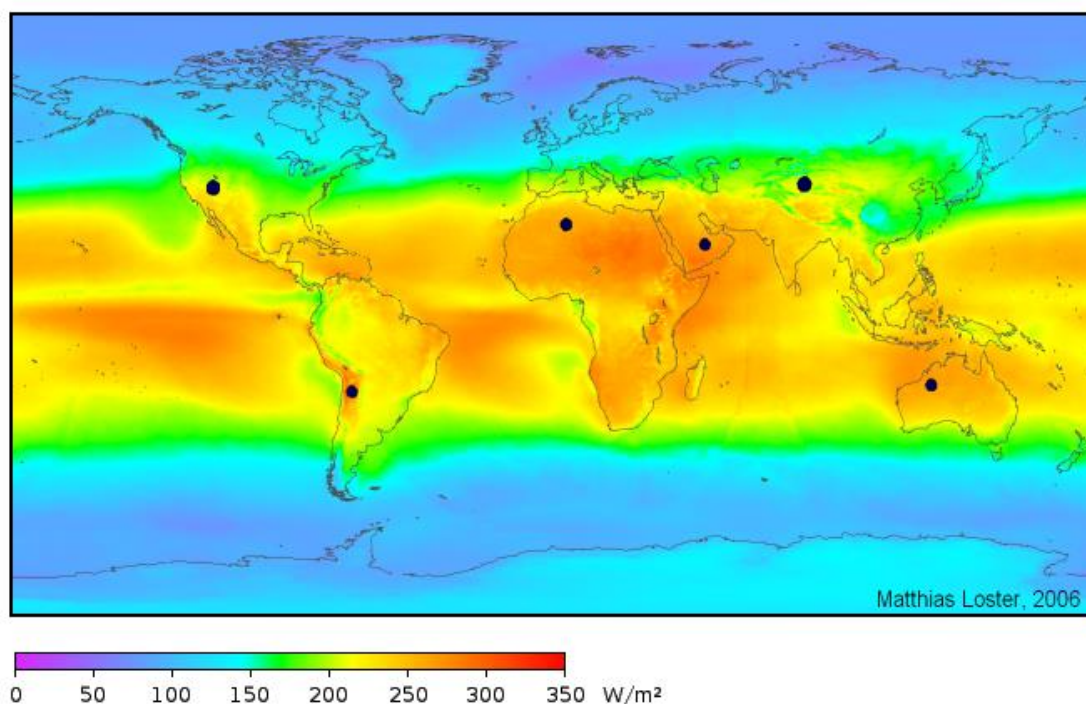


Figura 3: Mapa mundial com a irradiação solar média com indicação geográfica dos pontos com maior intensidade.

Resumidamente todas as fontes de energia renováveis possuem vantagens e também desvantagens, que por sua vez justificam intensa pesquisa e desenvolvimento para aumento de sua eficiência. Neste contexto, dada a importância de fontes renováveis de energia, o presente trabalho se propôs ao estudo e desenvolvimento de Células Solares, em específico as Células Solares Orgânicas com foco nas de Heterojunção, em inglês, *Bulk Heterojunction Organic Solar Cells* (BH-OSC), comparando-se o filme fino ativo formado com dois materiais (células binárias) e com três (células ternárias).

1.1. HISTÓRICO SOBRE CÉLULAS SOLARES INORGÂNICAS, POLÍMEROS SEMICONDUTORES E CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

1.1.1. Células Solares Inorgânicas

A célula solar ou dispositivo fotovoltaico caracteriza-se como um dispositivo que converte energia luminosa em elétrica. Estudos de dispositivos do gênero datam de 1839, com o desenvolvimento do físico francês Antoine-César Becquerel [1] que observou o efeito fotovoltaico utilizando um eletrodo sólido imerso em uma solução eletrolítica, a qual apresentava uma diferença de potencial ou tensão quando havia incidência de luz no eletrodo.

A primeira célula solar de junção reportada foi, conforme a enciclopédia Britânica, desenvolvida por Charles Fritts em meados de 1883 [1], que formou uma junção entre selênio e ouro. Já em 1941, a primeira célula solar utilizando silício foi desenvolvida por Russel Ohl [1], a qual apresentou eficiência de aproximadamente 1%. Em 1954, três pesquisadores (Gerald Person, Calvin Fuller e Daryl Chapin) [1] desenvolveram uma célula solar com silício que atingiu 6%. Os mesmos pesquisadores desenvolveram uma série de variações que permitiu a construção do primeiro painel solar. A Figura 4 apresenta o registro fotográfico dos pesquisadores no laboratório Bell.



Figura 4: Pesquisadores responsáveis pelo desenvolvimento dos painéis de células solares (da esquerda para a direita, Pearson, Chapin e Fuller).

1.1.2. Polímeros semicondutores

A descoberta dos polímeros condutores teve início acidentalmente no laboratório de Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio, em 1976. Na tentativa de sintetizar o poliacetileno, um estudante sob a sua orientação produziu um lustroso filme prateado semelhante a uma folha de alumínio. Com base no resultado inesperado e verificando a metodologia adotada constatou-se que foi utilizada uma quantidade de catalisador mil vezes maior que a necessária [2]. Em 1977, Shirakawa, trabalhando em colaboração com MacDiarmid e Heeger na Universidade da Pensilvânia, EUA, verificou que após a dopagem do poliacetileno com iodo, o filme prateado e flexível tornou-se uma folha metálica dourada, cuja condutividade elétrica era sensivelmente aumentada [2]. Com base neste trabalho pioneiro de tornar um material em princípio isolante em um semicondutor, os pesquisadores, em 2000, ganharam o prêmio Nobel de Química [3].

Na década de 80, os pesquisadores Naarmann e Theophilou da BASF AG, em Ludwingshafen, Alemanha, conseguiram incrementar ainda mais a condutividade do poliacetileno utilizando um novo catalisador e orientando o filme por estiramento. Nesta condição, conseguiu-se uma dopagem que proporcionou uma condutividade semelhante à do cobre metálico em temperatura ambiente (10^6 S.cm^{-1}). A pesquisa do poliacetileno como um material condutor foi promissora e abriu campo para que outros materiais orgânicos fossem explorados como semicondutores [2]. Em particular a classe dos polímeros conjugados [4] mostrou-se muito interessante para ser explorada em uma enorme gama de aplicações, dado o fato de que, além das propriedades semicondutores, dependendo do processo de síntese, tais materiais são passíveis de se modular o *band gap* e, com isso, as propriedades ópticas do mesmo. Polímeros como os da família dos poli(fenilenovinilenos) (PPV), polifluorenos (PFO), poli(viniscarbazois) (PVK) e politiofenos são exemplos de

materiais promissores e já explorados na atualidade para aplicações tanto em diodos orgânicos emissores de luz, em inglês, *Organic Light Emitting Diodes* (OLEDs) quanto em dispositivos fotovoltaicos ou Células Solares Orgânicas, em inglês, *Organic Solar Cells* (OSCs) [5]. A Figura 5 apresenta a estrutura química de alguns materiais explorados no estudo dos OLEDs e OSCs.

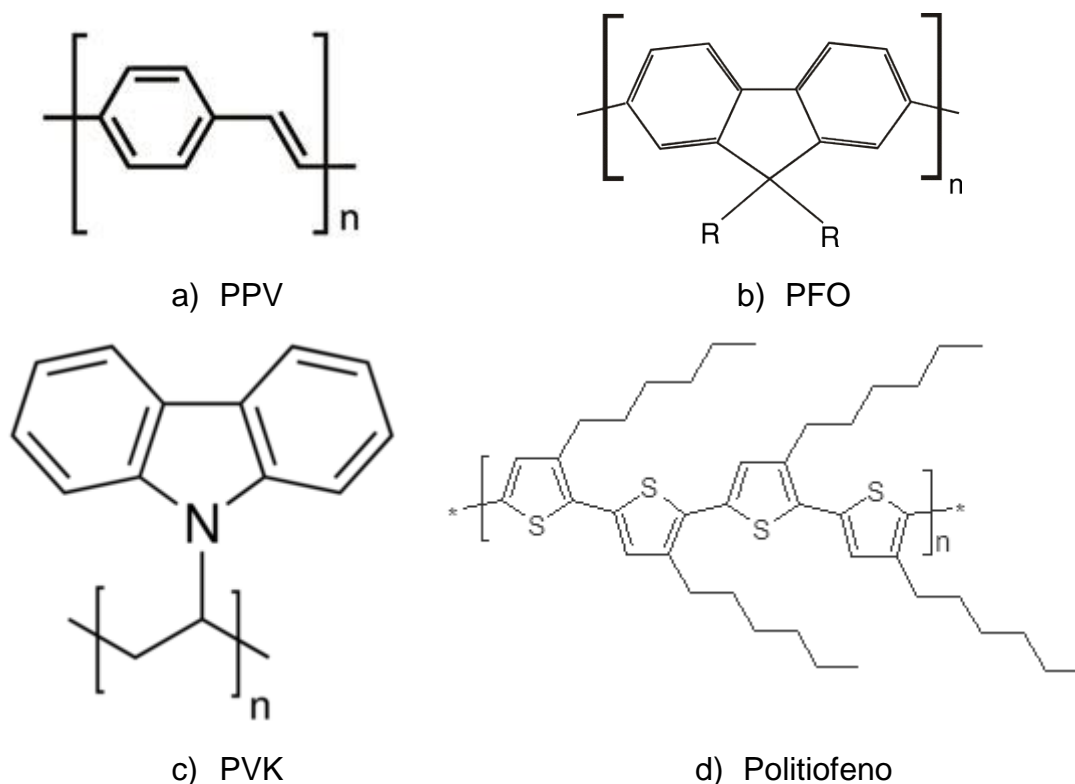


Figura 5: Estrutura química de polímeros semicondutores explorados no estudo de OLEDs e OSCs.

1.1.3. Células Solares Orgânicas

Em 1959, os pesquisadores Kallmann e Pope observaram atividade fotovoltaica em um cristal de antraceno quando posicionado entre dois eletrodos idênticos e sob iluminação. Enquanto não podiam explicar completamente o fenômeno, postulou-se que diferentes mecanismos de dissociação dos pares elétron-lacuna (éxcitons) [6] ocorriam no eletrodo iluminado e no escuro [7].

Posteriormente, eles observaram o mesmo fenômeno em um sistema composto por água e tetraceno. Como o dispositivo era completamente simétrico, exceto

pela iluminação, eles imaginaram que a dissociação excitônica via injeção de elétrons na água e transporte de lacunas pelo material orgânico a partir da interface entre ambos poderia explicar o fenômeno. Esses estudos, associados aos de Gregg com porfirinas cristalinas líquidas em 1989, mostraram como um efeito fotovoltaico ocorre em dispositivos orgânicos simétricos. Mais tarde, ele e seus colaboradores destacaram as diferenças entre as CSIs e as CSOs [7].

Em 1986, Tang introduziu o conceito de heterojunção nas CSOs por meio de um dispositivo constituído por duas camadas que empregava ftalocianina de cobre (CuPC) como material doador, ligado a um eletrodo de óxido de índio e estanho (ITO), e um derivado tetracarboxílico de perileno como material aceitador de elétrons, disposto sobre um eletrodo de prata. A eficiência de conversão energética atingida foi de 1%, uma ordem de magnitude acima da dos dispositivos orgânicos simétricos desenvolvidos na mesma época [7]. Além disso, Tang reconheceu que a interface entre os materiais doadores e aceitadores (e não entre estes e seus respectivos eletrodos) era a grande responsável por determinar as propriedades fotovoltaicas da célula. Com base nestes estudos, surgiu a necessidade do estudo do processo de transporte de portadores de carga em materiais orgânicos [7].

1.2. ESTADO DA ARTE

1.2.1. Aspectos gerais sobre células solares inorgânicas e orgânicas

As Células Solares Inorgânicas (CSI), do inglês *Inorganic Solar Cells*, fazem uso de semicondutores tradicionais, como o silício ou o germânio, por exemplo, que usualmente são dopados com elementos trivalentes, como o boro e ocasionando um semicondutor tipo P; de modo análogo, também é possível a realização da dopagem utilizando elementos pentavalentes, como o fósforo, caracterizando o semicondutor como tipo N. Desta maneira, é possível a formação de junções PN [7], [8], [9], que são fundamentais para o efeito fotovoltaico.

O princípio de operação das CSIs consiste na incidência de luz na superfície do dispositivo, cujos fótons doam energia aos elétrons localizados na banda de valência do semiconductor. Com o ganho de energia via fótons, gera-se um par elétron-lacuna. Nestas condições, os elétrons produzidos serão direcionados ao semiconductor tipo N e, de modo análogo, as lacunas para o tipo P. Desta maneira, será gerado um campo elétrico, que por sua vez proporciona uma tensão de circuito aberto, equivalente a uma bateria. A Figura 6 ilustra o princípio de funcionamento de uma ISC com base na incidência de luz e geração de pares elétron-lacuna.

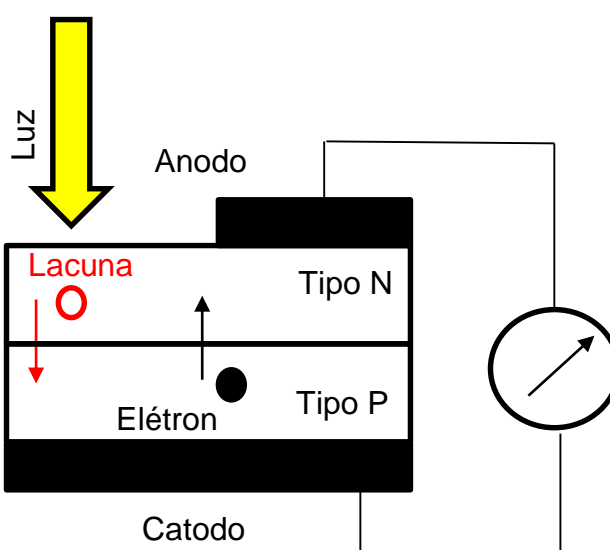


Figura 6: Estrutura básica de uma Célula Solar Inorgânica com indicação do par elétron-lacuna gerado.

A Figura 7 apresenta os níveis de energia considerando a formação de uma junção PN a partir de um semiconductor inorgânico, como o silício, por exemplo. Nela consta a indicação da incidência de luz seguida pelo processo de formação do par elétron-lacuna e transporte de lacunas em direção ao material tipo P e elétrons para o material tipo N.

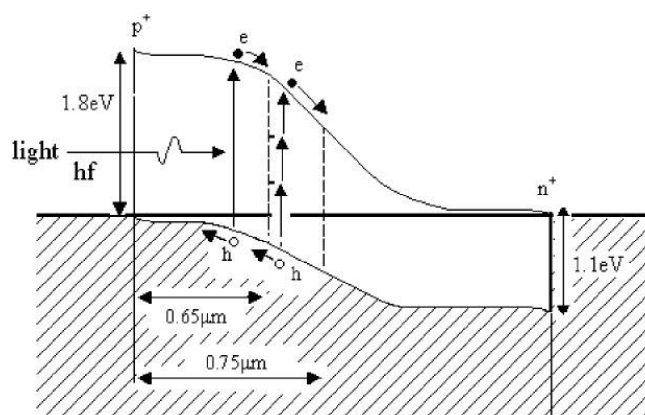


Figura 7: Diagrama de níveis de energia para a junção PN formada a partir de um semicondutor inorgânico.

As Células Solares Orgânicas (CSO), (em inglês, *Organic Solar Cell* - OSC), operam de modo semelhante, levando-se em consideração a formação de portadores de carga nos orbitais moleculares. No semicondutor orgânico, temos o Orbital Molecular de Maior Energia Ocupado, em inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO), e o Orbital de Menor Energia Desocupado, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO), que são equivalentes, considerando o semicondutor inorgânico, às bandas de valência (BV) e de condução (BC), respectivamente, conforme ilustra a Figura 8.

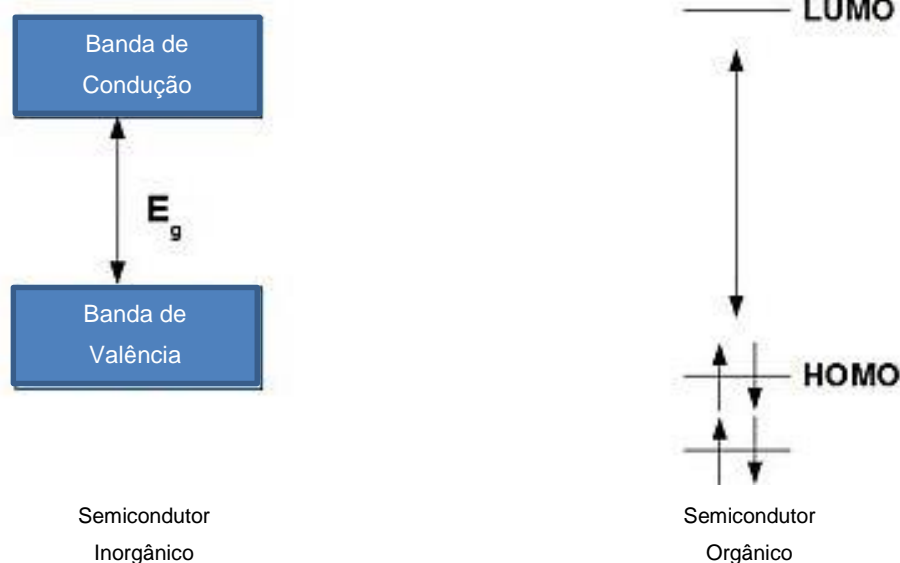


Figura 8: Diagrama de níveis de energia considerando o semicondutor inorgânico, com as bandas de valência e de condução e o orgânico com os níveis HOMO e LUMO.

Considerando uma CSO com estrutura básica, temos dois eletrodos e um filme ativo. Um dos eletrodos é transparente para a captação de luz e o filme ativo contém materiais orgânicos adequados para uma junção PN onde se formará o par elétron-lacuna e ocorrerá a separação de portadores de carga. A Figura 9 ilustra de modo resumido o princípio de funcionamento de uma CSO elementar, onde primeiramente temos a incidência luminosa, seguido da formação de um par elétron lacuna ou éxciton. Uma vez gerado o éxciton no material com característica P, ele se difunde até a interface da junção PN e em seguida ocorre a separação de carga, de modo que a lacuna segue em direção ao eletrodo transparente e o elétron segue pelo material aceitador em direção ao eletrodo metálico.

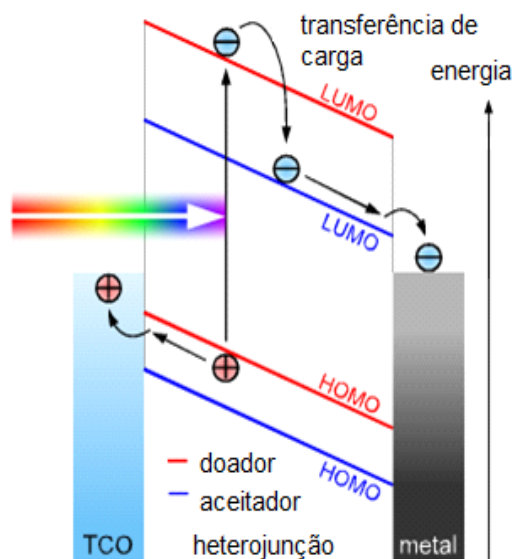


Figura 9: Diagrama de níveis de energia dos materiais utilizados nas CSOs (TCO – *transparent conductive oxide*, óxido transparente condutor). Na figura consta a incidência de comprimentos de onda na região do visível, a geração do par elétron-lacuna e a separação de portadores de carga e o direcionamento dos mesmos para os eletrodos [10].

1.2.2. Arquiteturas de filmes finos em Células Solares Orgânicas

Neste tópico serão descritas as principais estruturas de filmes finos adotadas para a produção de CSOs.

1.2.2.1. Célula Solar Orgânica de camada única

Foi a primeira estrutura de filmes finos adotada e consiste basicamente de uma camada orgânica termicamente evaporada entre dois eletrodos [11]. A Figura 10 ilustra o diagrama de bandas de energia para uma célula solar orgânica de camada única, na qual éxcitons são gerados na camada de depleção.

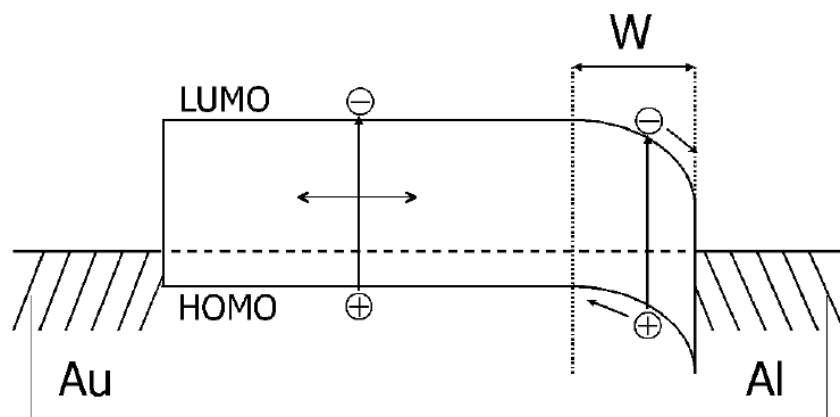


Figura 10: Diagrama esquemático de bandas de energia para uma Célula Solar Orgânica de camada única, com indicação de éxcitons gerados na camada de depleção (W).

Com base na estrutura de filmes finos elementar é possível adotar o modelo elétrico equivalente para a célula solar orgânica, a qual é reportada na literatura, conforme ilustra a Figura 11. Nesta figura, constam a indicação da fotocorrente gerada pela incidência de luz e geração de éxcitons, bem como a tensão de circuito aberto (U), um diodo ideal, uma resistência paralela ou de desvio (R_{SH}) e, por fim, uma resistência série (R_S).

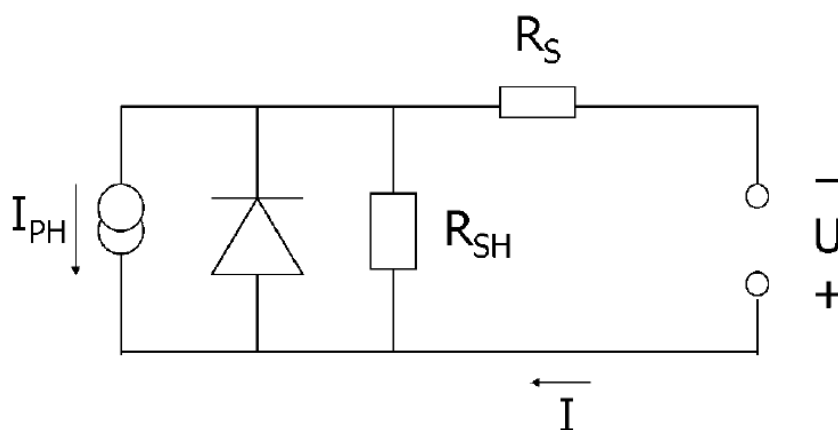


Figura 11: Circuito elétrico equivalente para a Célula Solar Orgânica.

Este tipo de arquitetura de filmes finos conta com uma elevada R_S , o que implica em um baixo fator de preenchimento, em inglês, *Fill Factor* (FF), e também uma dependência de campos elétricos para a coleta de portadores de carga. Segundo a literatura, este tipo de dispositivo é indicado em aplicações de fotodetecção [5],

nas quais, sob polarização reversa elevada, os elétrons gerados podem ser impulsionados para os eletrodos.

1.2.2.2. Célula Solar Orgânica de camada dupla

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos de camada dupla podem ser produzidos tanto por evaporação térmica sequencial quanto por processamento de soluções ou combinação de ambas as técnicas [8], [12]. Os materiais com função de aceitador e doador estão dispostos em camadas independentes e possuem uma interface em comum. Nesta interface, ocorre a separação de portadores de carga em conjunto com eletrodos com função trabalho [13] adequada para acoplamento entre o nível HOMO do doador e LUMO do aceitador [5], [11]. A Figura 12 apresenta o diagrama de bandas de energia para uma CSO de camada dupla, considerando-se um material orgânico com característica de um semiconductor tipo P (doador - D) e outro tipo N (aceitador - A).

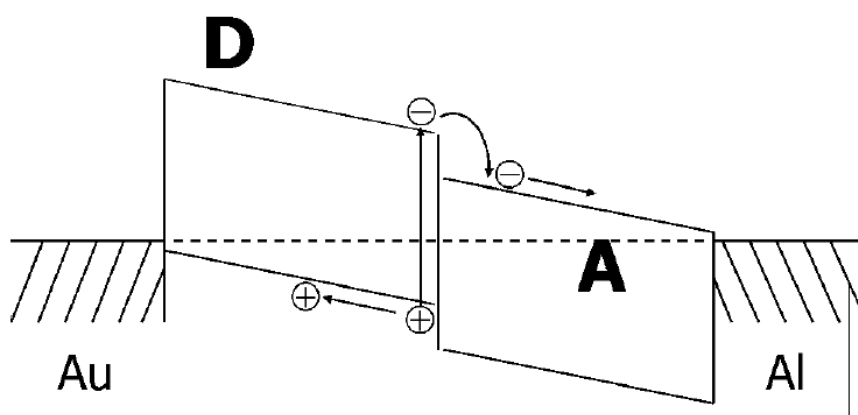


Figura 12: Diagrama esquemático das bandas de energia para uma Célula Solar Orgânica de camada dupla, considerando-se um material tipo P com função de doador de portadores de carga e outro, tipo N, com função de aceitador.

Nesta arquitetura de filmes finos, o fóton absorvido no material doador (D) ocasiona um elétron excitado ganhando energia e sendo transferido do nível HOMO para o LUMO. Se o éxciton gerado estiver nas proximidades da interface dos materiais D e A, o elétron pode ser transferido ao nível LUMO do material A.

A literatura aponta que as taxas de recombinação tanto no material aceitador quanto no doador são ordens de grandeza menores que às de transferência de carga [11]. Em comparação aos dispositivos de camada única, os de dupla camada possuem a vantagem de um transporte de carga monomolecular, de modo que efetivamente elétrons e lacunas são separados e a chance de recombinação é reduzida; porém, para que cheguem aos eletrodos, existe uma dependência da densidade de armadilhas.

Dispositivos de dupla camada utilizando materiais como a ftalocianina de cobre e o fulereno C_{60} , depositados por evaporação térmica, apresentam, segundo a literatura, eficiência de conversão energética na ordem de 3,6%, sob a iluminação AM 1,5 [11].

1.2.2.3. Célula Solar Orgânica de Heterojunção

As Células Solares de Heterojunção, do inglês *Bulk Heterojunction Organic Solar Cells* (BH-OSC) tem por característica principal o fato de que materiais com função de doador e aceitador estão mesclados no filme ativo do dispositivo. Este aspecto favorece a separação de portadores de carga, já que as distâncias entre as múltiplas interfaces dos materiais doadores e aceptadores são menores que o comprimento de difusão do éxciton.

As BH-OSC são semelhantes às de dupla camada, com a vantagem de que a área efetiva de interfaces entre material doador e aceitador é significativamente incrementada e, desta maneira, os éxcitons gerados podem ser dissociados em praticamente todo o volume do filme fino [15]. A Figura 13 apresenta o diagrama esquemático para a BH-OSC, que por sua vez opera de modo semelhante a CSO de dupla camada, porém com as vantagens citadas.

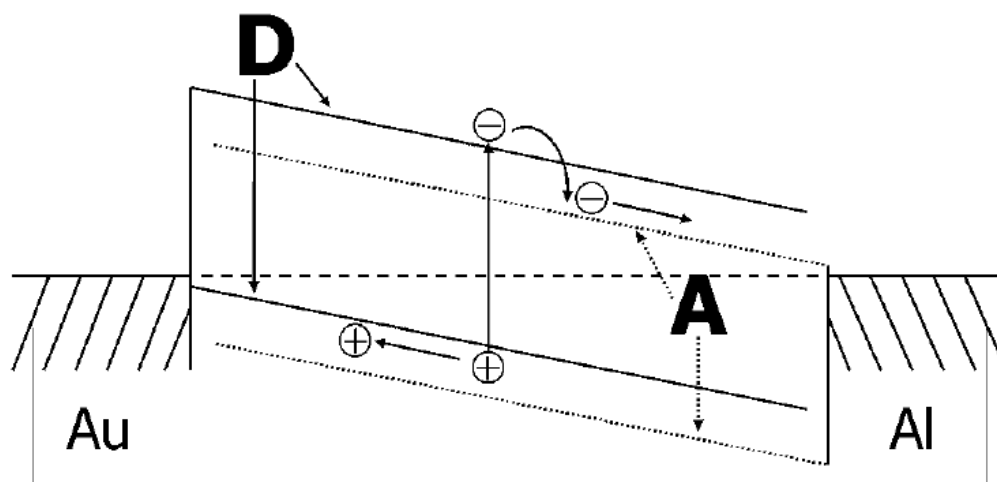


Figura 13: Diagrama esquemático para a BH-OSC, onde o filme fino ativo do dispositivo é constituído por uma blenda entre os materiais com função de doador e aceitador.

Neste trabalho foram estudadas BH-OSC dadas as suas vantagens e a perspectiva de se aumentar sua eficiência de conversão energética.

1.3. ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES

A caracterização de dispositivos fotovoltaicos em laboratório tem por objetivo extrair figuras de mérito que qualificam o desempenho do dispositivo e, por outro lado, a caracterização deve ser aproximada da maneira real da utilização prática do mesmo. Assim, assume-se algumas condições de teste padrão, como as listadas a seguir:

- Irradiância de 1000 W.m^{-2} ;
- AM (*Air Mass*) 1,5;
- Temperatura da célula solar de 25°C .

A caracterização elétrica propriamente dita é realizada a partir de uma curva característica corrente-tensão (I-V) (Figura 14). Com base na curva I-V é possível

extrair os parâmetros: corrente de curto-circuito I_{sc} , tensão em circuito-aberto V_{oc} e a potência máxima P_M e, a partir destes parâmetros, pode-se calcular o fator de forma FF e a eficiência de conversão energética (PCE). Para uma análise comparativa, normalmente, mede-se a célula na ausência de luz (*dark*) e sob iluminação padrão (*light*).

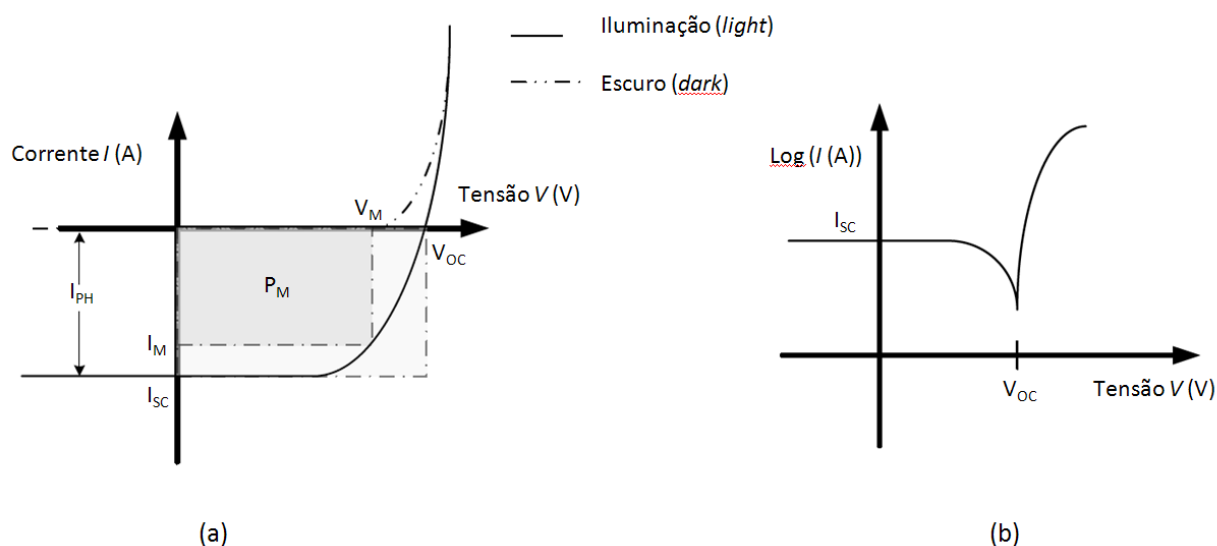


Figura 14: Curva característica de uma célula solar.

1.3.1. Definições sobre parâmetros e figuras de mérito em Células Solares

1.3.1.1. Massa de Ar (Air Mass – AM)

A massa de ar (AM) é descrita como sendo o comprimento do percurso da radiação solar através da atmosfera em termos de um equivalente relativo x . Ela é normalmente expressa em AMx , para $x > 0$ e definido formalmente conforme [1].

$$x = 1/\cos \theta,$$

[1]

onde θ é o ângulo formado entre o zênite e a reta Sol-Terra, conforme ilustra a Figura 15.

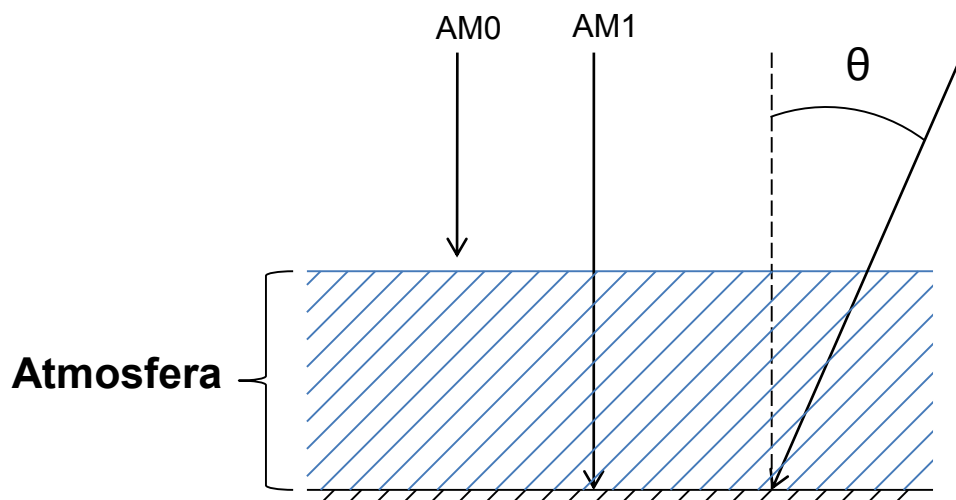


Figura 15: Representação de diferentes Massas de Ar.

Como pode-se observar pela Figura 15, a radiação solar com padrão AM0 é a distribuição espectral de energia de radiação solar fora da atmosfera terrestre. A Massa de Ar é unitária quando o Sol está no zênite.

1.3.1.2. Corrente de Curto-Circuito (I_{sc})

Esta corrente representa a quantidade de fotocorrente gerada quando a OSC está iluminada em um potencial igual a zero ($V=0$).

1.3.1.3. Tensão de Circuito-Aberto (V_{oc})

Representa a tensão externa que o dispositivo pode gerar em função do campo elétrico criado internamente por conta da incidência luminosa e a geração de pares elétron-lacuna.

O valor de V_{oc} em OSC está intrinsicamente relacionado com a diferença entre os níveis de energia HOMO do doador e o LUMO do aceitador [14].

1.3.1.4. Potência Máxima (P_M)

A Célula Solar produz energia entre valores 0 e V_{oc} ($0 < V < V_{oc}$). Nesta faixa de tensão a potência máxima pode ser determinada pelo produto da corrente pela tensão nesta região.

1.3.1.5. Fator de Forma (FF)

O Fator de Forma é uma figura de mérito que define a qualidade da forma da célula solar, definida como a razão entre a potência máxima P_M e o limite teórico de potência, que é dada pelo produto $I_{sc} \times V_{oc}$, conforme [2].

$$FF = \frac{P_M}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad [2]$$

1.3.1.6. Eficiência de conversão energética (PCE)

O desempenho de uma célula solar é normalmente expresso em termos de sua eficiência, respeitando algumas condições de contorno para temperatura e irradiância solar espectral e total [16], [17].

A PCE da célula solar pode ser determinada pela Eq. [3].

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{I_{SC} \times V_{OC} \times FF}{P_{in}} \quad [3]$$

onde P_{in} é a potência total incidente definida pelo padrão AM 1.5 com 1000 W/m². É a razão entre a potência irradiada padrão e a potência elétrica fornecida pela célula.

1.4. JUSTIFICATIVAS

A forma como as propriedades dos semicondutores orgânicos podem ser manipuladas quimicamente por meio de várias rotas de síntese e a variedade de técnicas de processamento disponíveis tornaram estes materiais promissores, tanto para a pesquisa e desenvolvimento e posteriormente para aplicações industriais em larga escala. Adicionalmente, esta linha de desenvolvimento é direcionada a obtenção de fontes de energia renovável de baixo custo. Em particular as BH-OSC, mesmo com eficiência de conversão energética abaixo das tradicionais células baseadas em silício, são promissoras, pois contam com a possibilidade de serem fabricadas sobre substrato flexível [19] e, com isso, existe uma enorme gama de aplicações até então não exploradas pelas tradicionais células, como, por exemplo, a integração entre dispositivos fotovoltaicos e a fabricação de vestuários de modo que alguns trajes possam carregar equipamentos de pequeno porte como celulares, *tablets* e afins.



Figura 16: A esquerda um protótipo de casaco produzido no centro de tecnologia industrial de Fukui, Japão e a direita uma mala produzida pela Konarka.

Além disso, as OSC, se comparadas com tecnologias já estabelecidas, apresentam uma rampa de crescimento ao longo do tempo muito mais rápida, conforme dados do Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL), Estados Unidos, conforme ilustra a Figura 17.

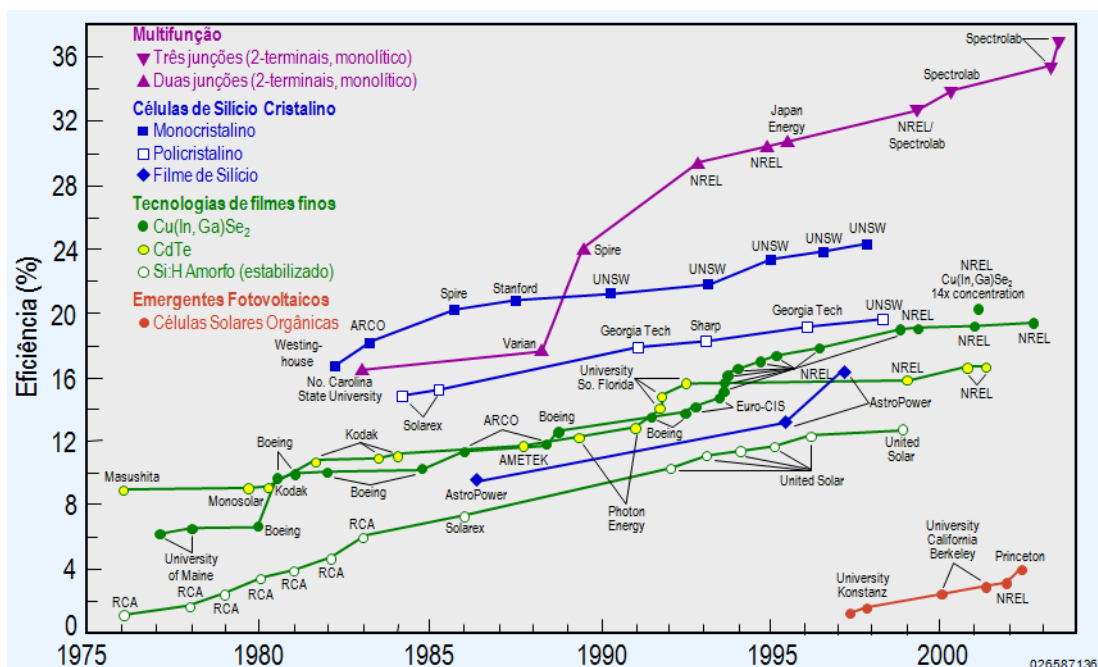


Figura 17: Eficiência de Células Solares em função do tempo, com destaque para o desenvolvimento das Células Solares Orgânicas (círculo preenchido em vermelho).

1.5. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo o estudo e a fabricação de Células Solares Orgânicas de Heterojunção (BH-OSC) com filme fino composto por dois materiais, P3HT e PCBM, constituindo as chamadas células binárias, e com três, P3HT, PCBM e pentaceno, definindo as células ternárias, analisando-se o impacto do solvente utilizado (monoclorobenzeno e diclorobenzeno), tratamento térmico após o dispositivo finalizado e variação da concentração em massa da solução de ingredientes ativos na eficiência de conversão energética do dispositivo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico serão apresentados tanto o processo de fabricação das BH-OSC quanto o procedimento experimental adotado para a caracterização funcional dos dispositivos fotovoltaicos.

2.1. Processo de fabricação das Células Solares Orgânicas de Heterojunção

Nos ensaios realizados foram produzidas amostras com estrutura de filmes finos do tipo: eletrodo transparente/camada ativa/camada dielétrica/eletrodo metálico.

O eletrodo transparente é constituído pelo óxido de índio-estanho (ITO) (substrato da Delta Technologies, polido, com resistência de folha de 4-8 ohms/metro quadrado). Os substratos de vidro em conjunto com o filme fino de ITO, antes da deposição dos filmes finos que formam o dispositivo, foram limpos com detergente neutro (EXTRAN MA 02 – Merck), isopropanol, água deionizada e secos com fluxo de nitrogênio. Antes do processo de limpeza superficial o eletrodo transparente foi definido, utilizando-se a técnica de fotolitografia, com fotolitos desenvolvidos em AutoCAD®, para que cada dispositivo contasse com área geométrica de 3x3 mm (cruzamento entre eletrodo transparente e metálico), conforme Figura 18, onde cada amostra possui quatro dispositivos.

A técnica de *spincoating* foi largamente utilizada neste trabalho e consiste na aplicação de uma substância no centro de um substrato seguida pela rotação do mesmo, havendo espalhamento da substância no substrato devido à ação da força centrífuga.

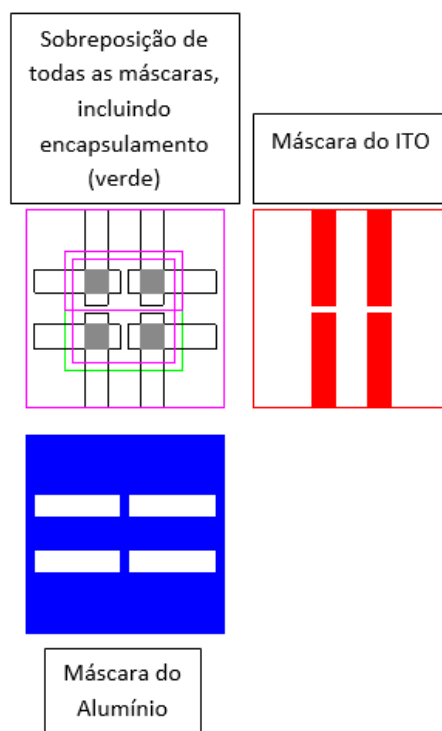


Figura 18: Projeto de máscaras para definição tanto do eletrodo transparente (ITO) como do metálico. O projeto conta também com o dimensionamento da placa de vidro para encapsulamento do dispositivo.

O material empregado com função de transporte de lacunas foi o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS) (CLEVIOS™ P), depositado por *spin coating*, cuja estrutura química é apresentada na Figura 19.

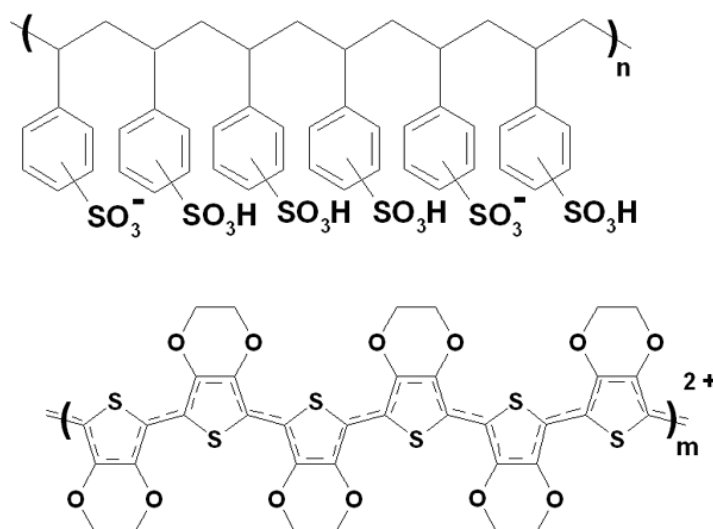
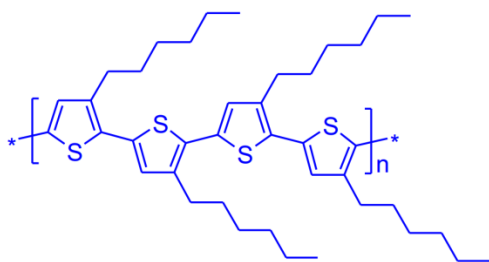
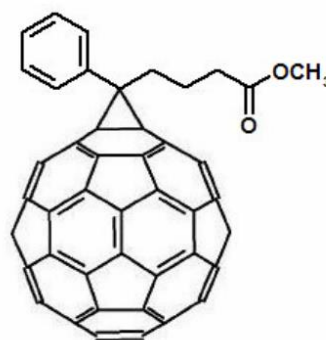


Figura 19: Estrutura química do PEDOT:PSS.

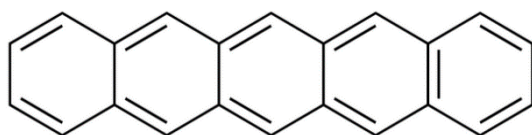
Seguido do PEDOT:PSS [18], depositou-se também por *spin coating* a camada ativa da BH-OSC, cujo filme fino é constituído tanto por um polímero conjugado, o poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) (P3HT) regioregular quanto por um fulereno modificado [20], [21], o ácido butílico metil ester [6,6]-fenil-C61 (PCBM), ambos obtidos comercialmente da American Dye Source, inc. Alguns dispositivos fizeram uso também do pentaceno na camada ativa, com o intuito de se melhorar o transporte de portadores de carga e, com isso, incrementar a eficiência de conversão energética. A concentração em massa adotada primeiramente foi de 40 mg/ml e a proporção entre polímero e fulereno foi de 1:1. Para os dispositivos com pentaceno a proporção em massa (P3HT:PCBM:Pentaceno) foi de (1:0,9:0,1). Os polímeros conjugados e fulerenos utilizados são apresentados na Figura 20. Após formada a solução [23], utilizando-se solventes como monoclorobenzeno e diclorobenzeno, utilizou-se a técnica de *spincoating* [24], [25] para a deposição do filme ativo.



(a) P3HT (ADS306PT) da ADS



(b) [61] PCBM da ADS (ADS61BFA)



(c) Pentaceno da Aldrich

Figura 20: Estrutura química dos polímeros conjugados e fulerenos utilizados na fabricação das células solares orgânicas de heterojunção. Sendo (a) o polímero conjugado regioregular e (b) o fulereno modificado.

Depois de depositado o filme ativo do dispositivo, depositou-se um filme dielétrico, composto pelo fluoreto de lítio (LiF), seguido do eletrodo metálico, utilizando-se alumínio, por meio da técnica de evaporação térmica. Esta técnica consiste em inserir as amostras em uma câmara de alto vácuo com pressão em torno de 10^{-5} mbar. A câmara conta com um par de eletrodos onde são montados cadinhos de tungstênio ou molibdênio, nos quais são condicionados alumínio em barras com pureza maior que 99,999%. O LiF utilizado é também comercialmente puro e do fornecedor Sigma-Aldrich.

Para se validar a concentração adotada, foram produzidos dispositivos com concentração em massa de 20, 40 e 60 mg/ml, utilizando-se como solvente o diclorobenzeno. Além disso, para verificar se a temperatura contribui para o aumento da eficiência de conversão energética, adotou-se o procedimento para algumas amostras de se aquecer o dispositivo após pronto com uma temperatura de 150 graus por 30 minutos

A Figura 22 apresenta o diagrama esquemático da estrutura de filmes finos das células solares orgânicas produzidas, registradas na Figura 21.

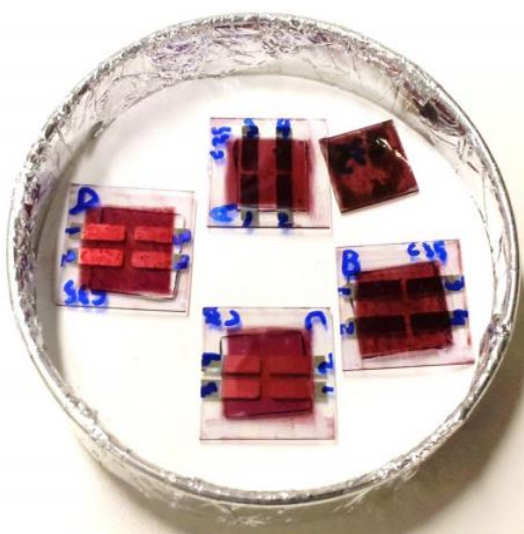


Figura 21: BH-OSC produzidas neste trabalho.

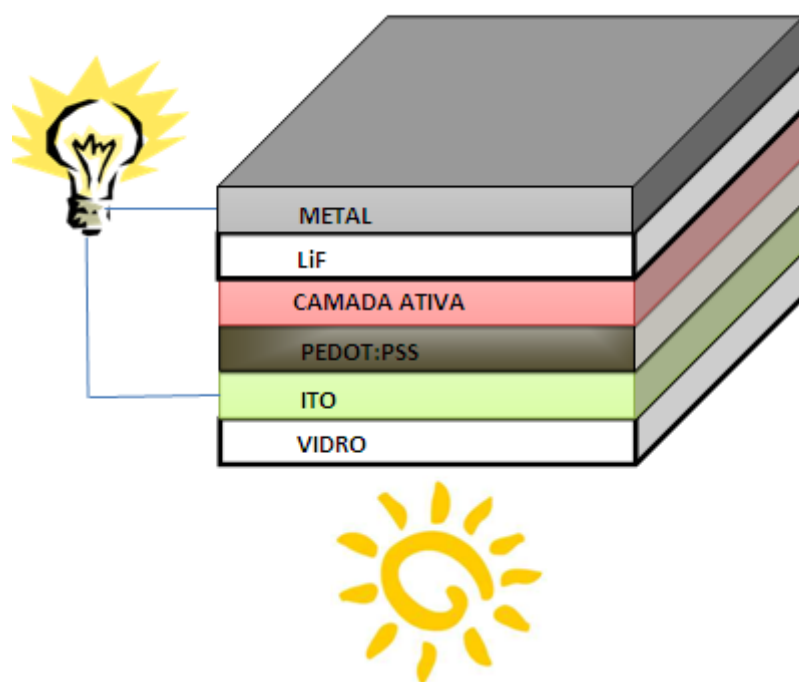


Figura 22: Estrutura de filmes finos utilizada para as células solares orgânicas de heterojunção.

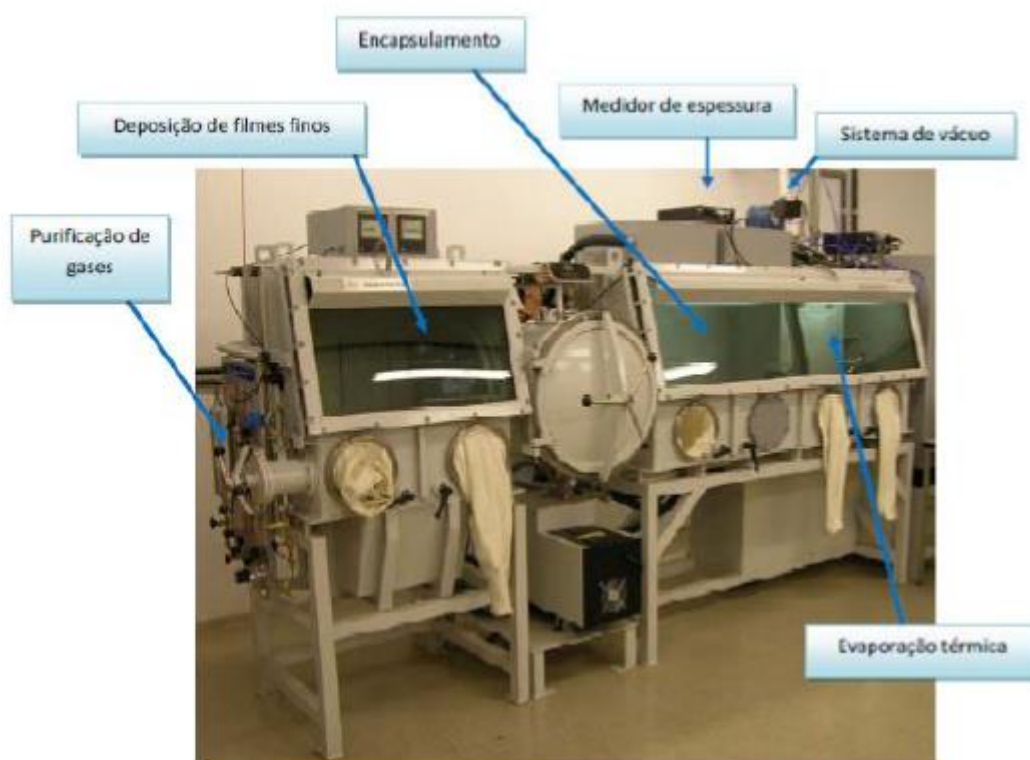


Figura 23: Sistema *glove box* utilizado no trabalho.

2.2 Procedimento experimental para a caracterização funcional dos dispositivos fotovoltaicos

A caracterização funcional dos dispositivos produzidos foi realizada utilizando-se um *SourceMeter* série 2420C em conjunto com um aparato contendo uma lâmpada dicróica de 300 Watts, calibrada com uma célula padrão modelo 91150 da Newport Oriel® acoplada a um termopar, conforme norma IEC 60904-2. Com auxílio de um Variac, ajustou-se a potência da lâmpada, de modo a que a leitura no módulo de medição da célula padrão apontasse o valor de 1000 W/m^2 , que equivale à condição de referência global de AM 1.5, conforme documento de calibração da célula padrão. A Figura 244 apresenta o aparato experimental utilizado para a caracterização das células solares orgânicas de heterojunção no Laboratório de Microeletrônica da Universidade de São Paulo.

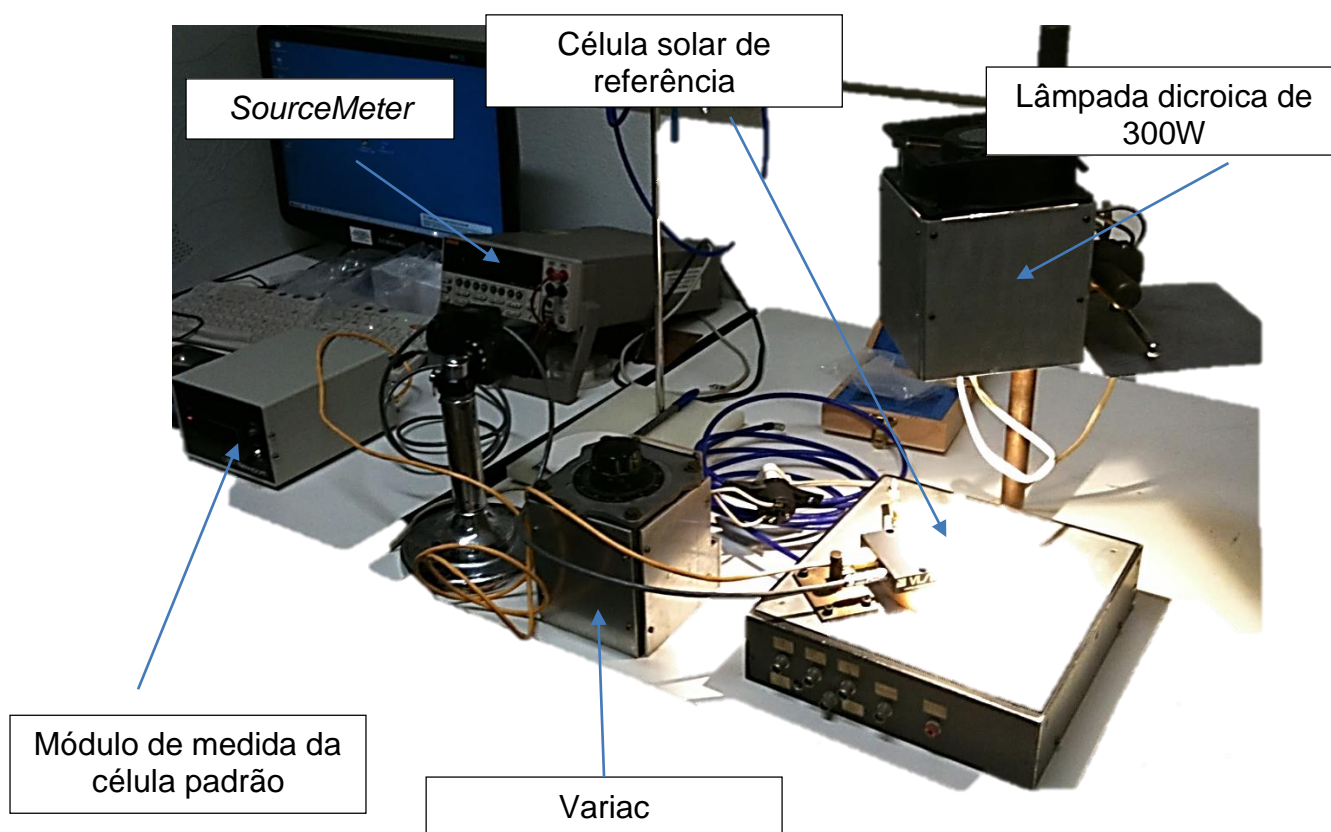


Figura 24: Aparato experimental utilizado para a caracterização funcional das células solares orgânicas de Heterojunção produzidas. O aparato consta de um *SourceMeter*, célula padrão e seu módulo de medida, um Variac e uma lâmpada dicróica calibrada para gerar o padrão AM 1.5.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Comparação entre Células Solares com camada ativa binária e ternária com e sem processo térmico e com clorobenzeno como solvente

Neste tópico são apresentados os resultados obtidos das células produzidas tanto com camada ativa binária quanto ternária comparativamente, levando-se em consideração também o impacto do tratamento térmico final na eficiência das células. Nestas células, a camada ativa foi produzida a partir de uma solução empregando o monoclorobenzeno como solvente com concentração em massa de 40 mg/ml. A Figura 255 apresenta a curva I-V para a amostra com camada binária, utilizando monoclorobenzeno, sem tratamento térmico final. Nesta célula os parâmetros extraídos e calculados foram de 0,659V para V_{oc} , 0,47 mA para I_{sc} , FF de 51,7% e eficiência de 1,61%.

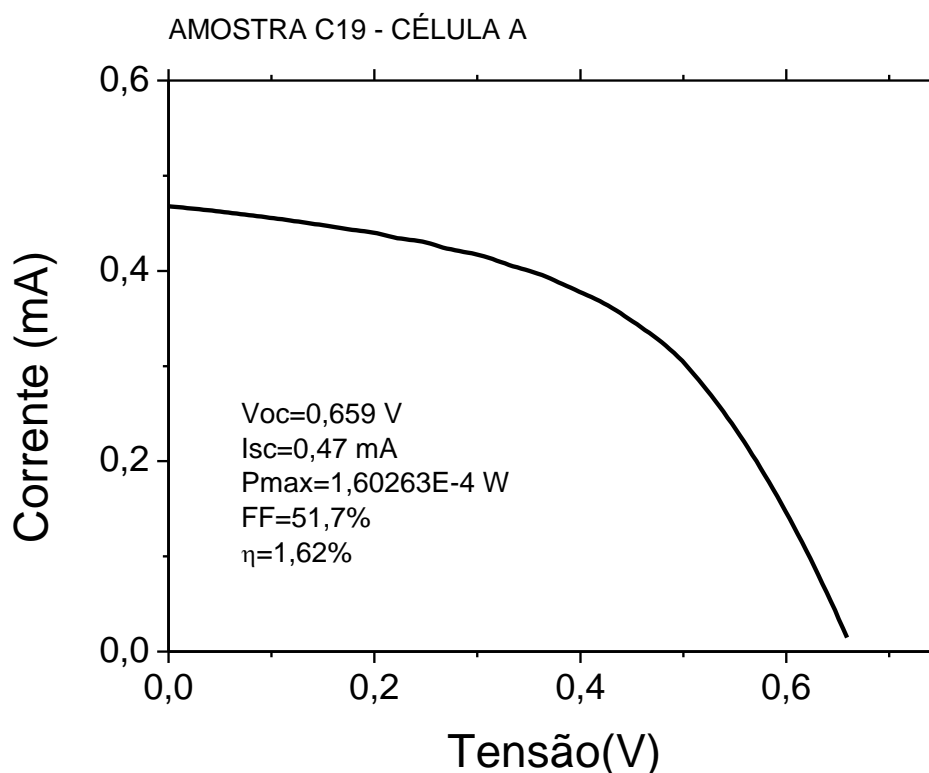


Figura 25: BH-OSC com camada ativa binária sem processo térmico final.

A Figura 266 apresenta o resultado para a célula também com camada binária, usando monoclorobenzeno como solvente, porém com tratamento térmico final a 150 graus por 30 minutos e mesma concentração em massa. Nesta célula, os parâmetros extraídos e calculados foram 0,615 para o Voc, 0,42 mA, FF de 39,3% e eficiência de 1,02%. Comparativamente, verifica-se primeiramente que após o processo térmico final, tanto a tensão de circuito aberto quanto a corrente de curto-circuito não apresentaram alteração significativa, porém o fator de preenchimento e eficiência foram reduzidos. Uma hipótese para este fenômeno pode ser a reacomodação das cadeias poliméricas do politiofeno e, ao contrário do que se esperava, tal reacomodação não contribuiu de modo positivo em relação a regioregularidade.

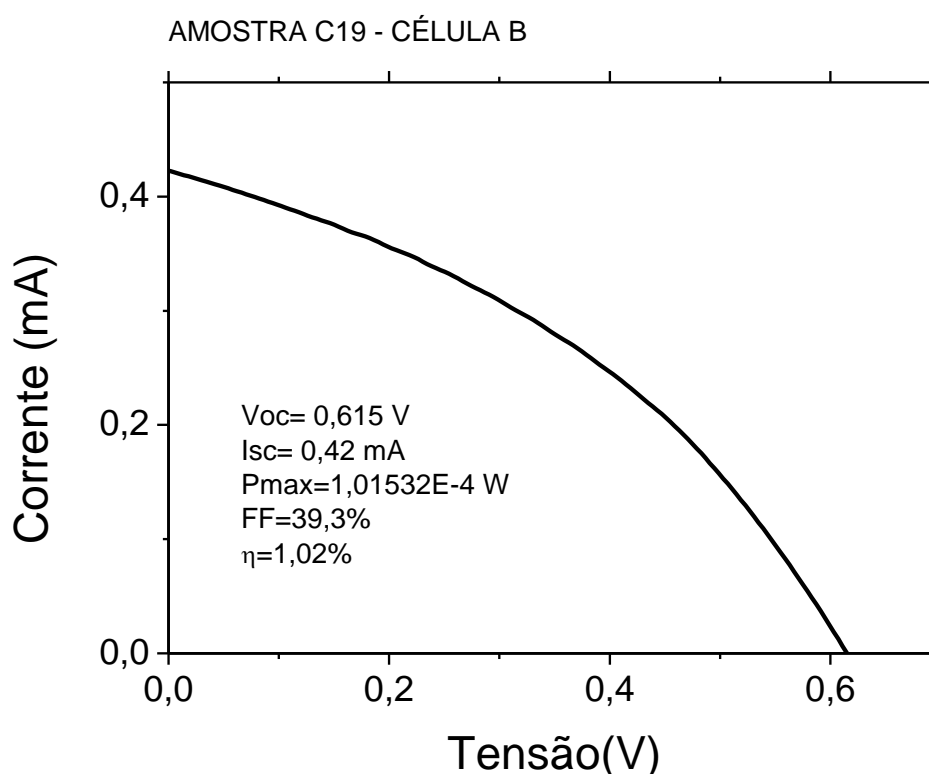


Figura 26: BH-OSC com camada ativa binária com processo térmico final com temperatura de 150°C por 30 minutos.

A curva da Figura 277 apresenta a resposta do dispositivo com camada ternária, empregando monoclorobenzeno como solvente e sem processo térmico final. Neste caso, os parâmetros extraídos e calculados foram 0,655 para Voc, 0,49

mA para I_{sc} , FF de 52,1% e eficiência de 1,69%. Com base nos resultados obtidos, verifica-se que as células com camada ativa ternária apresentam, comparativamente, melhor desempenho que as binárias independentemente do processo térmico final. Uma hipótese para esta melhora está relacionada com o fato de que o pentaceno, dentre os materiais orgânicos estudados atualmente, é reconhecido como um material que potencializa a mobilidade dos portadores de carga [26], [27]. Desta maneira, uma vez que ocorre a separação de carga e os portadores são direcionados aos eletrodos, o pentaceno auxilia no processo e, assim, a eficiência é incrementada.

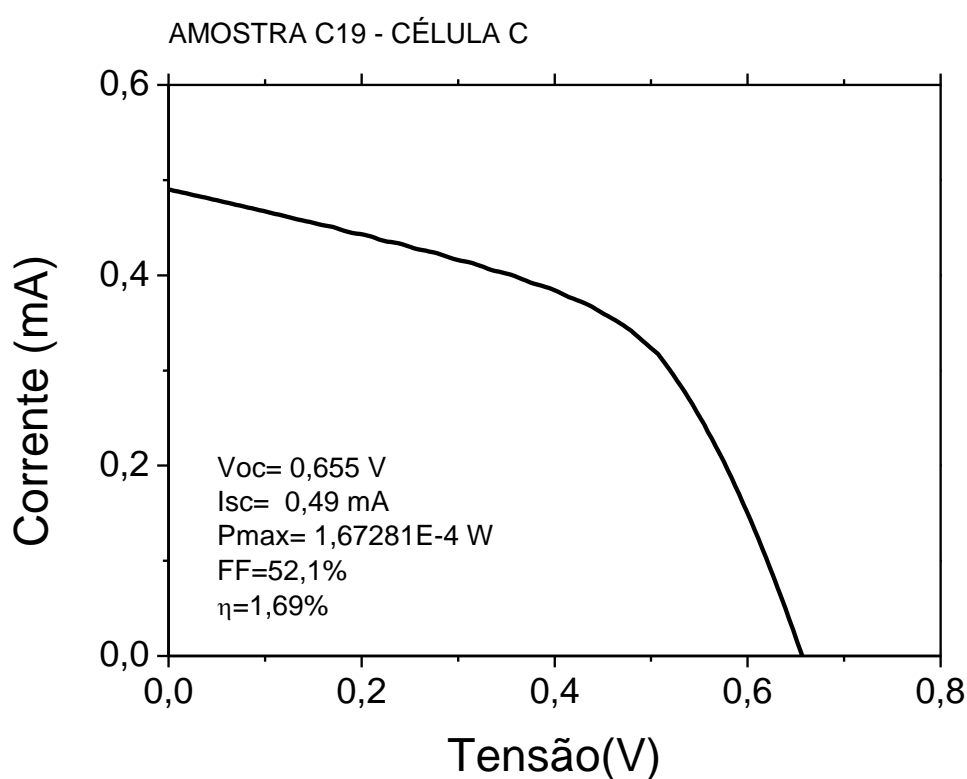


Figura 27: OSC com camada ativa ternária sem processo térmico final.

De como complementar a células com camada ternária formada a partir de uma solução utilizando o monoclórobenzeno como solvente e com processo térmico final com temperatura de 150°C por 30 minutos foram fabricadas. A curva para esta célula é apresentada na Figura 288, cujos dados calculados e obtidos foram 0,667 V para V_{oc} , I_{sc} de 0,59 mA, FF de 46,7% e eficiência de 1,86%. Nos resultados obtidos, verifica-se que o FF decresceu levemente, porém a eficiência

de conversão energética aumentou de 1,69% para 1,86%. Este aumento, que foi deletério para as células com camada binária, em dispositivos com camada ternária apresentou comportamento oposto. Seguindo o raciocínio da hipótese já apontada, uma possibilidade para tal comportamento por estar relacionada com o fato de que o tratamento térmico final não contribui para a melhora da regioregularidade, porém, quando a camada conta adicionalmente com o pentaceno a temperatura atua na melhor distribuição espacial deste elemento. Assim, a redução do FF se explica pela piora na regioregularidade do filme e o aumento na eficiência ocorre por conta da melhor distribuição em volume do pentaceno que, por sua vez, atua no auxílio do transporte de portadores de carga.

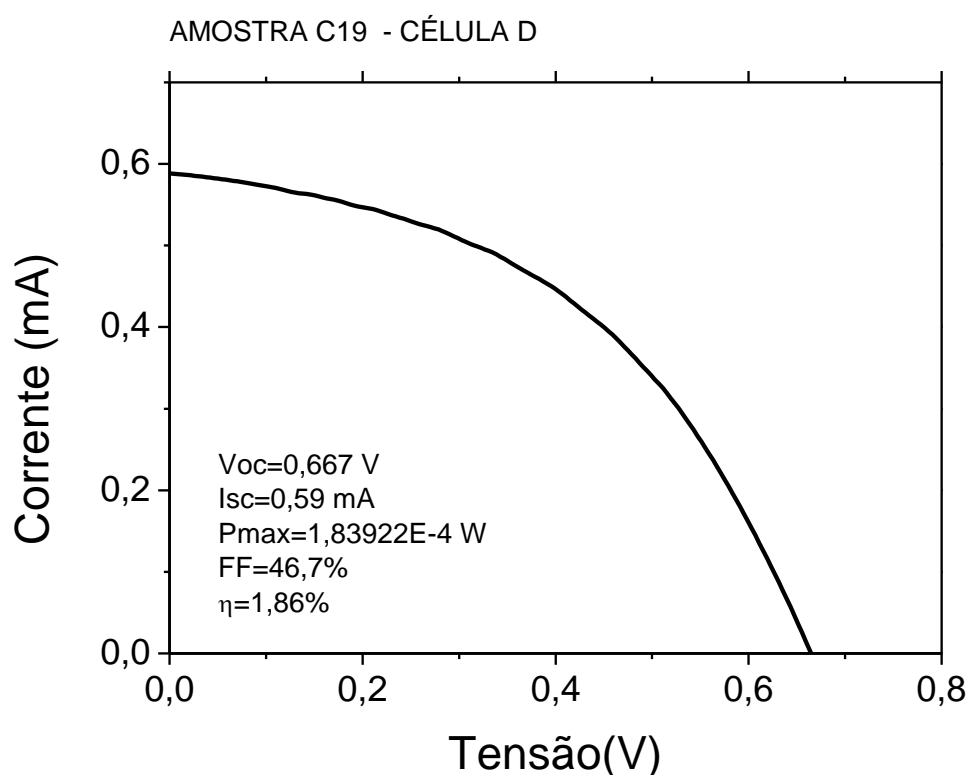


Figura 28: BH-OSC com camada ativa ternária e processo térmico final com temperatura de 150°C por 30 minutos.

A Tabela 2 faz o sumário dos resultados obtidos e calculados para as células produzidas, considerando-se as de camada ativa binárias, ternárias e o processo

térmico final. Nesta tabela, ressalta-se o melhor desempenho para as células com camada ativa ternária e tratamento térmico final.

Tabela 2: Parâmetros extraídos e calculados das OSCs com estruturas binárias e ternárias, sem e com tratamento térmico.

Estrutura de filmes finos	Tratada termicamente?	Voc (V)	Isc (mA)	FF (%)	η (%)
Binária	Não	0,659	0,47	51,7	1,62
	Sim	0,615	0,42	39,3	1,02
Ternária	Não	0,655	0,49	52,1	1,69
	Sim	0,667	0,59	46,7	1,86

3.2. Células Solares com variação da concentração em massa da camada ativa ternária com aquecimento térmico final e diclorobenzeno como solvente

Com base no melhor desempenho das células com camada ativa ternária e tratamento térmico final, estes dispositivos foram reproduzidos, porém alterando-se o solvente de monoclorobenzeno para o diclorobenzeno, os quais possuem os valores de ponto de ebulição de 132°C e 180°C, respectivamente. Além disso, para se validar o valor adotado inicialmente de 40 mg/ml produziu-se dispositivos com 20, 40 e 60 mg/ml.

O resultado para a célula com camada ternária e concentração em massa de 20 mg/ml é apresentado na Figura 289. Neste caso, os parâmetros extraídos e calculados foram de 0,683 V para Voc, 0,49 mA para a Isc, FF de 27,4% e eficiência de 0,95%. Verifica-se, com base nos resultados obtidos que dada a arquitetura de filmes finos Voc e Isc praticamente não sofreram alterações significativas, porém a menor concentração que promove menor absorção de fótons proporciona menor FF e eficiência.

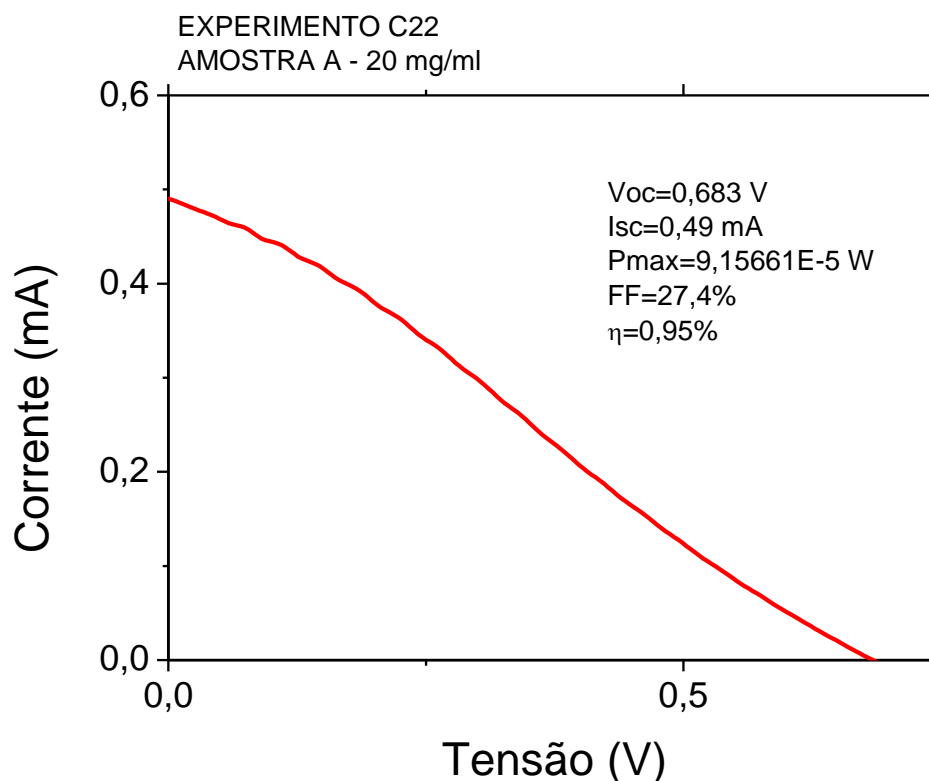


Figura 29: BH-OSC com camada ativa ternária com concentração em massa de 20 mg/ml.

A Figura 3030 apresenta a curva para o dispositivo com concentração em massa de 40 mg/ml, cujos dados obtidos e calculados foram 0,635 V para Voc, 0,98 mA para Isc, FF de 44,7% e eficiência de 2,9%. Comparativamente, para a amostra com mesma concentração em massa, porém fazendo uso do monoclorobenzeno como solvente, verifica-se que a eficiência aumentou significativamente. O aumento pode ser atribuído ao fato de que o diclorobenzeno possui um ponto de ebulição maior de modo que sua evaporação é mais lenta que a do monoclorobenzeno. Esta evaporação lenta permite ao politiofeno um processo de acomodação das cadeias melhorado, aumentando a regioregularidade e, com isso, a eficiência de conversão energética [28], [29].

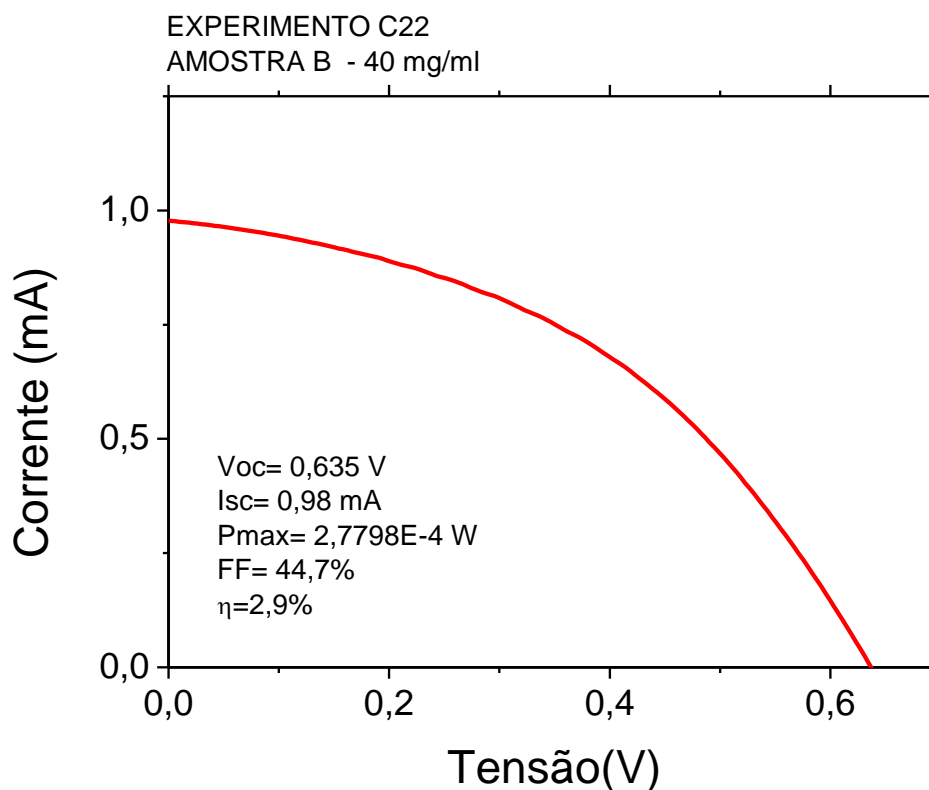


Figura 30: BH-OSC com camada ativa ternária com concentração em massa de 40 mg/ml.

Por fim, a curva da Figura 311 apresenta os resultados para a célula com concentração em massa de 60 mg/ml, cujos dados extraídos e calculados foram de 0,659 V para Voc, 0,68 mA, FF de 33% e eficiência de 1,6%. Uma hipótese para a menor eficiência pode ser atribuída ao fato de com maior concentração em massa obteve-se uma filme fino mais espesso e, com isso, uma vez gerado o éxciton o mesmo pode não alcançar uma interface a tempo de realizar o processos de separação de carga. Além disso, mesmo realizado o processo de separação de portadores de carga, em um filme espesso, a densidade de armadilhas de portadores de carga aumenta, reduzindo estatisticamente a chance do mesmo chegar ao eletrodo. Portanto, essa menor taxa de separação de carga associada a uma densidade maior de armadilhas de cargas contribui para uma menor eficiência de conversão energética.

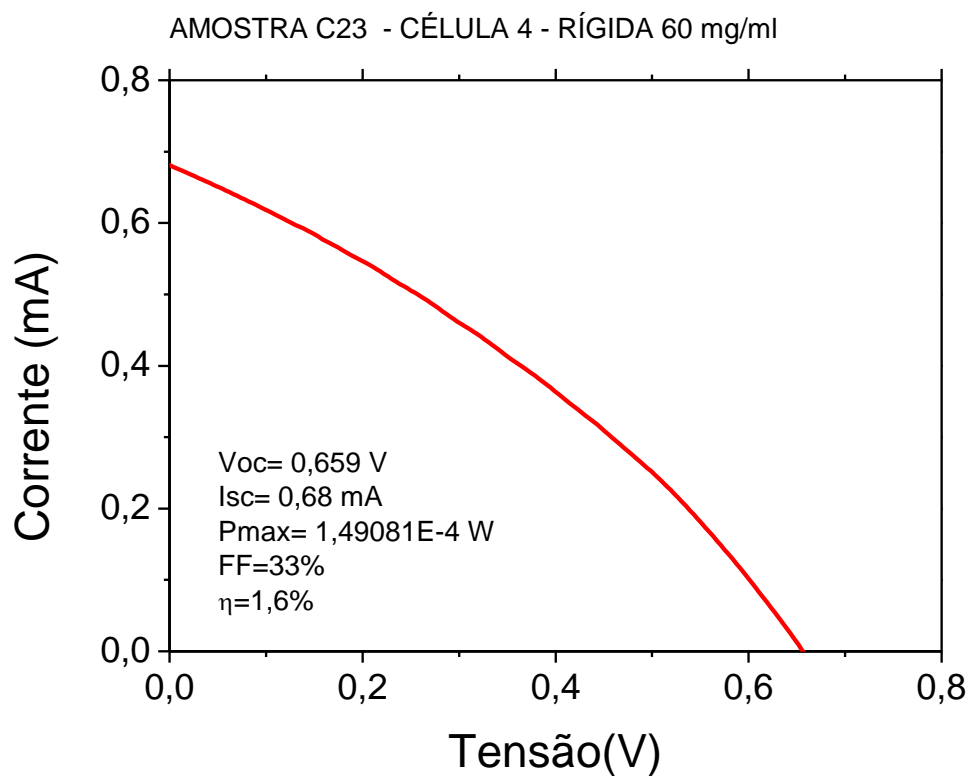


Figura 31: BH-OSC com camada ativa ternária com concentração de 60 mg/ml.

A Tabela 3 faz o sumário dos resultados extraídos e calculados das células com camada ativa ternária formadas a partir de uma solução empregando o diclorobenzeno como solvente.

Tabela 3 – Parâmetros extraídos e calculados das OSCs variando-se a concentração em massa.

Concentração (mg/ml)	Voc (V)	Isc (mA)	FF (%)	η (%)
20	0,683	0,49	27	0,95
40	0,635	0,98	45	2,91
60	0,659	0,68	33	1,63

4. CONCLUSÕES

No presente trabalho estudou-se as Células Solares Orgânicas de Heterojunção com foco na camada ativa utilizando-se sistemas com dois (binária) e três (ternária) materiais, respectivamente. No estudo, primeiramente produziu-se amostras com concentração fixa de 40 mg/ml tanto binárias quanto ternárias, utilizando-se monoclorobenzeno como solvente. Adicionalmente, verificou-se o desempenho das células com e sem tratamento térmico final a 150°C por 30 minutos. Deste primeiro conjunto de amostras, analisando-se apenas as de camada ativa binária, observou-se que os dispositivos sem tratamento térmico apresentaram melhor desempenho, cujo valor de eficiência foi de 1,61%. Neste caso, levanta-se a hipótese de que o tratamento térmico atua de modo a reduzir a regioregularidade, aspecto importante para o transporte de portadores de carga e que por sua vez implicaria na redução da eficiência de conversão energética.

Comparando-se as amostras de camada binária e ternária com e sem tratamento térmico final utilizando-se o monoclorobenzeno como solvente observou-se que, independente do tratamento térmico, as amostras com camada ativa ternária apresentam melhor desempenho, com eficiência de 1,69%. Nestas amostras quando se aplica o processo térmico final aumenta para 1,86%. Nestas condições a hipótese para que haja aumento na eficiência está relacionada com o fato de que embora haja piora no transporte de carga, pois a temperatura reduz a regioregularidade, existe uma melhor distribuição o material pentaceno no volume da camada ativa e, com isso, uma vez separadas as cargas do éxciton gerado, as mesmas possuem chance estatística maior de alcançar os eletrodos.

Com base nos melhores resultados obtidos até este estágio de desenvolvimento, optou-se em dar sequência ao estudo das células de camadas ternárias, porém alterando-se o solvente para diclorobenzeno e variando-se a concentração em massa da solução da camada ativa para validar a concentração adotada

inicialmente. Nestas células manteve-se o processo térmico final. Com os resultados obtidos observou-se que efetivamente a melhor concentração é de 40 mg/ml. Além disso, nas BH-OSCs produzidas utilizando-se diclorobenzeno verificou-se que a eficiência aumentou significativamente de 1,86% para 2,9%. A este aumento atribui-se ao fato de que o diclorobenzeno possui ponto de ebulição maior comparativamente ao monoclorobenzeno de modo que a evaporação lenta do solvente permite uma melhor acomodação das cadeias do politiofeno e, com isso, aumenta-se a regioregularidade e consequentemente a eficiência de conversão energética.

5. PERSPECTIVAS

O presente trabalho abre campo de exploração para as BH-OSC utilizando camadas ternárias, que ainda são pouco reportadas na literatura, as quais ainda contam com eficiências baixas quando comparadas as células solares comerciais e ainda possuem uma taxa de degradação com o tempo bastante elevada. Porém, tais desvantagens entram como justificativas para o desenvolvimento, tendo em vista as vantagens que esta tecnologia pode oferecer. Desta maneira, ressalta-se que esta classe de dispositivos faz parte de uma tecnologia que pode oferecer uma fonte de energia renovável de baixo custo, se comparado com as células tradicionais baseadas em silício. Além disso, com o aumento da eficiência, as OSCs podem adentrar em campos de aplicação que a célula tradicional não pode explorar em sua totalidade, haja vista podem ser confeccionadas sobre substrato flexível [30].

Com base no desenvolvimento apresentado nesta monografia, se tem como perspectiva a produção de um número maior de dispositivos para validar as hipóteses levantadas, bem como utilizar diferentes materiais alternativos e com características semelhantes ao pentaceno, e aumentar a faixa de temperatura para o tratamento térmico final para definir um ponto otimizado consoante a estrutura de filmes finos do dispositivo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GO SOLAR CALIFORNIA. EUA. History of solar energy in California. Disponível em: <http://www.gosolarcalifornia.ca.gov/about/gosolar/california.php>. Acesso em 18 mai. 2014.
- [2] FAEZ, R. *et al.* Polímeros Condutores. Revista Química Nova na Escola, São Paulo, no. 11, p. 13-18, maio 2000.
- [3] SILVEIRA, E. Plástico de luz. Revista Pesquisa FAPESP, São Paulo, no. 171, p. 76-79, maio 2010.
- [4] CHENG, Y.; YANG, S.; HSU, C. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. Chemical Reviews, EUA, no. XXX, p. A-BD, maio 2009.
- [5] STOLKA, M. Photoconductive polymers. In: CHILTON, J. A.; GOOSEY, M. T. **Special Polymers for Electronics and Optoelectronics**. Reino Unido: Chapman & Hall, 1995. p. 284-312.
- [6] SILVA, E. R. **Estudo para o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos orgânicos**. 2010. 104p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília. Brasília, 2010.

[7] BENANTI, T. L.; VENKATARAMAN D. Organic solar cells: An overview focusing on active layer morphology. Photosynthesis Research, EUA, no. 87, p. 73-81, Abril 2005.

[8] GÜNES, S.; NEUGEBAUER, H; SARICIFTCI, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. Chemical Reviews, EUA, no. 107, p. 1324-1338, setembro 2006.

[9] JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais – uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2012. Cap. 18, p. 613-665: Propriedades Elétricas.

[10] UNIVERSITÄT WÜRZBURG. Alemanha. Experimental Physics VI – Research: Optoelectronics. Disponível em: <http://www.physik.uni-wuerzburg.de/EP6/research-oe.html>. Acesso em 26 abr. 2014.

[11] HOPPE, H; SARICIFTCI, N. S. Organic solar cells: An overview. J. Mater. Res., Áustria, no. 7, p. 1924-1945, março 2004.

[12] DEVI, B. P.; THIYAGU, S; PEI, Z. “Electrical annealing” effect in bulk heterojunction polymer solar cells. Elsevier, Thin Solid Films, no. 529, p. 54-57, março 2012.

[13] FROHNE, H. et al. Influence of the Anodic Work Function on the Performance of Organic Solar Cells. CHEMPHYSICHEM, Alemanha, no. 9, p. 795-799, maio 2002.

[14] PEUMANS, P.; YAKIMOV, A.; FORREST, S. R. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *Applied Physics Reviews*, EUA, no. 7, p. 3693-3723, abril 2003.

[15] SHAHEEN, S. E.; BRABEC, C. J.; SARICIFTCI, N. S. 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Applied Physics Reviews*, EUA, no. 6, p. 841-843, fevereiro 2001.

[16] ROSTALSKI, J.; MEISSNER, D. Monochromatic versus solar efficiencies of organic solar cells. *Elsevier, Solar Energy Materials & Solar Cells*, no. 61, p. 87-95, 2000.

[17] SHROTRIYA, V. et al. Accurate Measurement and Characterization of Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, Alemanha, no. 16, p. 2016-2023, 2006.

[18] LUNGENSCHMIED, C. et al. Flexible, long-lived, large-area, organic solar cells. *Elsevier, Solar Energy Materials & Solar Cells*, no. 91, p. 379-384, 2007.

[19] ADE RESEARCH GROUP. EUA. Scattering Factors for PEDOT:PSS. Disponível em: <http://carbon.physics.ncsu.edu/2010/07/scattering-factors-for-pedotpss-al-4083/> Acesso em 18 mai. 2014.

[20] SEGURA, J. L.; MARTÍN, N.; GULDI, D. Materials for organic solar cells: the C60/pi-conjugated oligomer approach. *Chemical Society Reviews*, no. 34, p. 31-47, dezembro 2004.

[21] PARK, S. H. et al. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nature Photonics*, vol.3, p. 297-303, maio 2009.

[22] PADINGER, F.; RITTBERGER, R. S.; SARICIFTCI, N. S. Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, Alemanha, no. 2, p. 1-4, 2003.

[23] BRABEC, C. J.; DURRANT, J. R. Solution-Processed Organic Solar Cells. *MRS Bulletin.*, vol. 33, p.670-676, 2008.

[24] CEE. Spin Coat Theory. Disponível em: <http://www.brewerscience.com/uploads/equipment/datasheets/spintheory.pdf>. Acesso em 2 jan. 2014.

[25] HALL, D. B.; UNDERHILL, P.; TORKELOSON, J. M. Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films. *Polymer Engineering and Science*, no. 12, p. 2039-2045, 1999.

[26] MANDOC, M. M.; KOSTER, L. J. A.; BLOM, P. W. M. Optimum charge carrier mobility in organic solar cells. *Applied Physics Letters*, EUA, no. 90, p. 1-3, 2007.

[27] TERAOKA, Y.; SASABE, H.; ADACHI, C. *Applied Physics Letters*, EUA, no. 90, p. 1-3, 2007. no. 90, p. 1-3, 2007.

[28] YIMSIRI, P.; MACKLEY, M. R. Spin and dip coating of light-emitting polymer solutions: Matching experiment with modelling. *Elsevier, Chemical Engineering Science*. no. 61, p. 3496-3505, 2006.

[29] SAHU, N.; PARIJA, B.; PANIGRAHI, S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. *IJP, Índia*. no. 4, p. 493-502, 2009.

[30] NA, S. *et al.* Efficient and Flexible ITO-Free Organic Solar Cells Using Highly Conductive Polymer Anodes. *Advanced Materials*, Alemanha. no. 20, p. 4061-4067, 2008.

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS

- 1) Dal Alva, R., Santos, G. Fonseca, F. J. “Influência dos materiais na eficiência de células solares orgânicas de heterojunção”, **15º Simpósio de Iniciação Científica e Tecnológica (SICT)**, 2013.

- 2) Dal Alva, R., Santos, G. “Estudo do impacto do processo térmico na eficiência de células solares orgânicas e heterojunção”, **21º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo (SIICUSP)**, 2013.

PRÊMIOS RECEBIDOS

Pró-Reitoria de Pesquisa



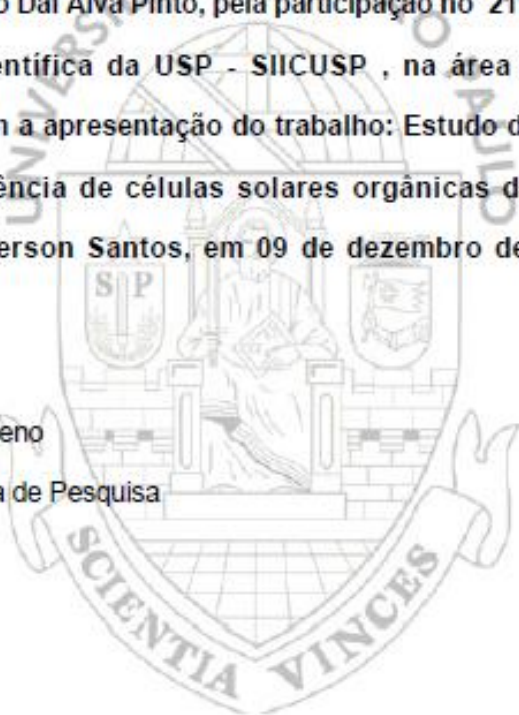
21º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP - SIICUSP - Menção Honrosa

Declaro, para os devidos fins que a Pró-Reitora Adjunta de Pesquisa da Universidade de São Paulo, atribui Menção Honrosa a Rodolfo Dal Alva Pinto, pela participação no 21º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP - SIICUSP, na área de Ciências Exatas e Engenharias, com a apresentação do trabalho: Estudo do impacto do processo térmico na eficiência de células solares orgânicas de heterojunção, sob a orientação de Gerson Santos, em 09 de dezembro de 2013, São Paulo, SP.

Atenciosamente,

Belmira Oliveira Bueno

Pró-Reitora Adjunta de Pesquisa



Documento emitido às 13:56:03 horas do dia 24/04/2014 (hora e data de Brasília).

Código de controle: IF5C-HZ17-FRU6-EBNK

Documento válido até: 24/04/2017

A autenticidade deste documento pode ser verificada na página da Universidade de São Paulo

<https://uspdigital.usp.br/webdoc/>