

Universidade Federal do Paraná
Programa de Pós-Graduação em Física
Dissertação de Mestrado

Leandro Benatto

**SIMULAÇÃO DO PROCESSO ÓPTICO EM DISPOSITIVOS
FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS NA ESTRUTURA
HETEROJUNÇÃO EM BICAMADA**

Curitiba - PR

2015

Universidade Federal do Paraná
Programa de Pós-Graduação em Física
Dissertação de Mestrado

Leandro Benatto

**SIMULAÇÃO DO PROCESSO ÓPTICO EM DISPOSITIVOS
FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS NA ESTRUTURA
HETEROJUNÇÃO EM BICAMADA**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física, sob orientação do Prof^o. Dr^o. Marlus Koehler.

Curitiba - PR

2015

B456s

Benatto, Leandro

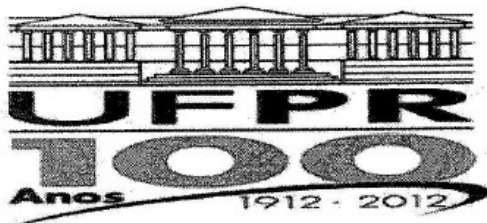
Simulação do processo óptico em dispositivos fotovoltaicos orgânicos na estrutura heterojunção em bicamada/ Leandro Benatto. – Curitiba, 2015. 82 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Física, 2015.

Orientador: Marlus Koehler .
Bibliografia: p. 79-82.

1. Polímeros - Propriedades óticas. 2. Células fotovoltaicas. 3. Ótica - Simulação por computador. I. Universidade Federal do Paraná. II. Koehler, Marlus. III. Título.

CDD: 537.56



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado do aluno **LEANDRO BENATTO**, consideram aprovada a redação final da dissertação, cujo título é: “*Simulação do Processo Óptico em Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos na Estrutura Heterojunção em Bicamada*”.

Curitiba, 06 de março de 2015.

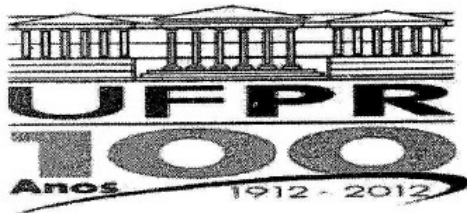
Banca Examinadora

Prof. Dr. Marlus Koehler
(UFPR)

Profa. Dra. Lucimara Stolz Roman
(UFPR)

Prof. Dr. Luiz Alberto Cury
(UFMG)

Assinatura



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

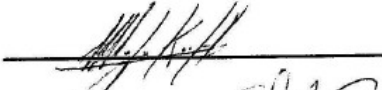
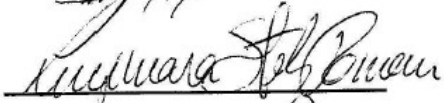
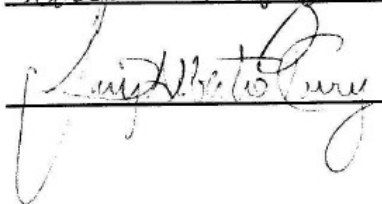
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Simulação do Processo Óptico em Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos na Estrutura Heterojunção em Bicamada.

ALUNO

LEANDRO BENATTO

Em sessão pública iniciada às quatorze horas do dia 06 de março de 2015, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu APROVAR o candidato com o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Marlus Koehler (UFPR)		<u>A</u>
Profa. Dra. Lucimara Stolz Roman (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Luiz Alberto Cury (UFMG)		<u>A</u>

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Marlus Koehler pela orientação.
- Ao Cleber Marchiori e à Natasha Yamamoto pela grande ajuda no decorrer do trabalho.
- Aos professores Luiz Alberto Cury e Lucimara Stolz Roman.
- Aos amigos do grupo DiNE.
- Aos demais amigos que de alguma forma estiveram presentes no desenvolvimento do trabalho.
- À CAPES e à Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

Resumo

Neste trabalho simulamos o processo óptico dentro de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em estrutura heterojunção em bicamada utilizando o método matricial unidimensional e a equação da difusão dos éxcitons. O método de simulação considera o índice de refração complexo dos materiais utilizados no dispositivo, as espessuras das camadas e o comprimento de difusão dos éxcitons nos materiais que compõem a bicamada. Os resultados dessas simulações foram utilizados para analisar o desempenho de dispositivos fabricados e caracterizados experimentalmente pelo DiNE (Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados). Os materiais utilizados na estrutura bicamada desses dispositivos foram o *poly [2,7- (9,9-bis (2-ethylhexyl)- dibenzosilole) -alt-4,7-bis (thiophen-2-yl) benzo -2,1,3-thiadiazole* (PSiF-DBT) como camada doadora de elétron e dois tipos de fulerenos, C₆₀ e C₇₀ utilizados como camada aceitadora de elétron. As simulações indicaram que a rugosidade presente no filme de PSiF-DBT, por não ser considerada no modelo teórico, está produzindo resultados maiores que os esperados para o comprimento de difusão dos éxcitons. Também foram feitas simulações a fim de verificar se as espessuras dos materiais utilizados na bicamada dos dispositivos apresentam a estrutura otimizada para a maximização da fotocorrente. O modelo utilizado sugere que os dispositivos PSiF-DBT/C₆₀ e PSiF-DBT/C₇₀ confeccionados pelo DiNE não apresentam uma estrutura próxima da estrutura otimizada para a maximização da fotocorrente. Portanto, de acordo com as simulações, caso o dispositivo PSiF-DBT/C₆₀ seja confeccionado com a estrutura otimizada, pode ser que sua fotocorrente aumente 17% e para o dispositivo PSiF-DBT/C₇₀ aumente 10%. Isso é um resultado muito importante para dispositivos fotovoltaicos. Outro resultado obtido com as simulações, foi que o dispositivo PSiF-DBT/C₇₀ apresenta uma fração da luz refletida (não aproveitada para a geração da fotocorrente) menor que o dispositivo PSiF-DBT/C₆₀. Esse resultado está relacionado com o maior coeficiente de absorção do C₇₀ em relação ao C₆₀. Os resultados obtidos através da simulação do processo óptico nos dispositivos demandam pouco custo computacional e fornecem uma série de informações que podem auxiliar na confecção de dispositivos mais eficientes. Visto que o processo de desenvolvimento dos dispositivos passa por testar novos materiais e que cada material possui um índice de refração complexo diferente, a análise do processo óptico em novos dispositivos é de grande relevância.

Abstract

In this study we simulate the optical process in organic photovoltaic devices in bilayer heterojunction structure using the one-dimensional matrix method and the diffusion equation of excitons. The simulation method considers the complex refractive index of the materials used in the device, the thicknesses of the layers and the diffusion length of excitons in the materials that make up the bilayer. The results of these simulations were used to analyze the performance of manufactured devices and characterized experimentally by DiNE (Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados). The materials used in the bilayer structure of these devices were *poly[2,7-(9,9-bis(2-ethylhexyl)-dibenzosilole)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole* (PSiF-DBT) as the electron donor layer and two types of fullerenes, C₆₀ and C₇₀ used as the electron acceptor layer. The simulations indicated that the roughness present in PSiF-DBT film, not considered in the theoretical model, is produced greater results than expected for the diffusion length of excitons. Also simulations were performed in order to verify that the thicknesses of materials used in bilayer devices have optimal structure to maximize the photocurrent. The model suggests that the PSiF-DBT/C₆₀ and PSiF-DBT/C₇₀ devices made by Dine has not a close structure of the optimized structure to maximize the photocurrent. Therefore, according to the simulations if PSiF-DBT/C₆₀ device is constructed with the optimized structure, it may be that your photocurrent increase 17% and PSiF-DBT/C₇₀ increase 10%. This is a very important result for photovoltaic devices. Another result obtained with the simulations was that the PSiF-DBT/C₇₀ device has a fraction of the reflected light (not used for the generation of photocurrent) less than the PSiF-DBT/C₆₀ device. This result is related to the absorption coefficient greater than C₇₀ compared to C₆₀. The results obtained by simulating the optical process in devices require little computational cost and provide a range of information that can assist in making more efficient devices. Since the process of developing new device undergoes testing materials and each material has a different complex refractive index, the analysis of the optical process in new devices is very important.

Sumário

Agradecimentos.....	5
Resumo.....	6
Abstract.....	7
Capítulo 1.....	10
Introdução.....	10
Capítulo 2.....	16
Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos.....	16
2.1 Polímeros conjugados.....	16
2.2 Dispositivos fotovoltaicos orgânicos.....	21
2.2.1 Estrutura monocamada.....	24
2.2.2 Estrutura de heterojunção em bicamada.....	26
2.2.3 Estrutura de heterojunção de volume.....	28
2.3 Caracterização de dispositivos fotovoltaicos.....	29
2.3.1 Curvas características $J \times V$	30
2.3.2 Eficiência quântica externa.....	31
Capítulo 3.....	33
Simulação do Processo Óptico em Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos.....	33
3.1 Introdução.....	33
3.2 Obtenção do campo elétrico óptico.....	34
3.3 Obtenção da absorção luminosa.....	42
3.4 Obtenção da eficiência quântica externa (EQE).....	42
3.5 Obtenção da eficiência quântica interna (IQE).....	45
Capítulo 4.....	47
Resultados das Simulações em Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos em Estrutura Heterojunção em Bicamada.....	47
4.1 Dispositivos bicamada PSiF-DBT/C ₆₀	47

4.1.1 Relação entre o comprimento de difusão dos éxcitons utilizado nas simulações e o tratamento térmico.....	50
4.1.2 Fração de luz absorvida e eficiência quântica interna.....	55
4.1.3 Maximização do módulo do campo elétrico óptico ao quadrado na interface PSiF-DBT/C ₆₀ para o dispositivo tratado termicamente à 100°C.....	57
4.1.4 Maximização da absorção numa região próxima à interface PSiF-DBT/C ₆₀ para o dispositivo tratado termicamente a 100°C.....	60
4.1.5 Maximização da fotocorrente para o dispositivo tratado termicamente à 100°C.....	63
4.2 Dispositivo bicamada PSiF-DBT/C ₇₀ tratado termicamente a 100°C.....	65
4.2.2 Otimização das espessuras.....	69
4.3 Conclusão.....	73
Capítulo 5.....	75
Conclusão e Sugestão de Trabalhos Futuros.....	75
Apêndice A.....	77
Método de Adição de Quantidades de Energia.....	77
Referências Bibliográficas.....	79

Capítulo 1

Introdução

Devido à demanda cada vez maior por energia elétrica, assim como a urgência de diversificar a matriz energética em nosso planeta, muitas fontes de energia renovável estão sendo amplamente estudadas. Com toda a economia do planeta baseada em combustíveis fósseis, uma fonte energética finita e poluente, outras possibilidades ganham espaço com inúmeras vantagens.

Fontes de energia limpa, provinda do sol, ventos, represamento de água entre outras, além de não emitirem gases de efeito estufa, podem solucionar muitos outros problemas ambientais decorrentes da utilização de combustíveis fósseis. Uma consequência imediata seria a melhora na qualidade do ar nos grandes centros urbanos [1]. Desastres ambientais como derramamento de óleo no oceano também são aspectos negativos da utilização desenfreada dos combustíveis fósseis. Um dos piores acidentes desse tipo ocorreu em 2010, devido ao vazamento de petróleo em águas profundas no Golfo do México durando quase 3 meses. Os ambientalistas estimam que milhares de espécies marinhas foram mortas nessa ocasião.

Com o intuito de diminuir a dependência dos combustíveis fósseis, os biocombustíveis foram muito incentivados no Brasil e EUA. Entretanto, o excesso de culturas agrícolas para utilização como combustível pode influenciar no aumento do preço dos alimentos e também na degradação do solo [2]. A matriz energética no Brasil, por ser majoritariamente hidroelétrica, aproximadamente 70% da oferta produzida internamente [3], está entre uma das mais limpas do planeta. Entretanto, o consumo de energia no Brasil está em franco crescimento e o potencial hidroelétrico próximo aos grandes centros está praticamente esgotado. A política brasileira para enfrentar esse desafio está voltada para a construção de hidroelétricas na bacia amazônica, e a utilização cada vez mais frequente de termoeletricas. A energia eólica no Brasil não passa de 1% do total produzido, e a energia solar apesar de ter um enorme potencial, não aparece nas estatísticas. Essa fonte renovável não está sendo, portanto, devidamente aproveitada em nosso país.

Estima-se que no intervalo de duas horas, a energia solar incidente na terra é superior ao consumo de energia de toda humanidade no ano de 2011 [4]. Na figura 1.1 vemos a intensidade da radiação solar em relação ao comprimento de onda da luz. AM 0 (massa de ar 0) representa a radiação solar fora da atmosfera com incidência direta e AM 1.5 representa a radiação solar na superfície da terra com um ângulo de incidência igual a $48,2^\circ$ em relação à incidência direta.

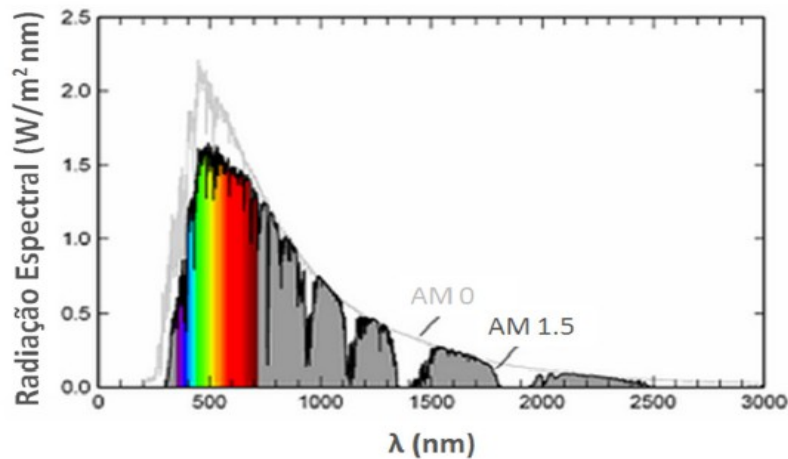


Figura 1.1: Espectro de radiação AM 0 e AM 1.5 (imagem adaptada de www.pvligthouse.com.au).

Existem duas formas mais difundidas de utilização da energia solar. A primeira delas é feita através do aproveitamento térmico direto, utilizado no aquecimento de água. Tal aquecimento, feito de forma mais intensa em torno de 400°C , pode ser utilizado no acionamento de turbinas a vapor e então na geração de corrente elétrica. Para o aquecimento menos intenso, por volta de 60°C , pode ser utilizado no aquecimento de água para o banho, uma forma que contribui na diminuição do consumo de energia através dos chuveiros elétricos [4].

A segunda forma de utilização da energia solar está baseada num efeito observado primeiramente por Becquerel em 1839, na qual obtêm-se uma diferença de potencial com a incidência de luz em determinados materiais. Esse fenômeno é conhecido como efeito fotovoltaico. O grande marco para o processo de desenvolvimento da tecnologia das células fotovoltaicas aconteceu em 1954, quando Chapin obteve uma eficiência de 6% usando silício como camada ativa, um material semicondutor. Tais dispositivos começaram então a ser desenvolvidos por empresas de telecomunicações principalmente para utilização em lugares remotos e depois, com a corrida espacial, para utilização em satélites [5].

Atualmente, aproximadamente 85% do mercado de dispositivos fotovoltaicos são baseados em silício. Tal tecnologia tornou-se uma fonte de energia muito confiável, com durabilidade aproximada de 25 anos dos painéis solares. Uma das vantagens de dispositivos fotovoltaicos é que o pico de produção de energia solar ocorre quando o clima está quente e ensolarado, exatamente quando a energia elétrica é mais necessária em residências com a utilização de ventiladores e aparelhos de ar condicionado. Mesmo assim, os dispositivos fotovoltaicos baseados no silício não se consolidaram no mercado pelos altos custos envolvendo principalmente o processo de

purificação do silício. Entretanto, o governo de alguns países como Alemanha e Itália, aplicaram fortes incentivos fiscais fazendo com que os preços começassem a diminuir [4].

No Brasil, os sistemas fotovoltaicos baseados em silício ao longo dos anos foram mais utilizados para o suprimento de eletricidade em comunidades afastadas, principalmente no Norte e Nordeste, em lugares onde as linhas de transmissão não são acessíveis ou teriam um custo muito elevado. São utilizados para bombeamento de água, iluminação pública, estações de telefonia e monitoramento remoto, sistemas de uso coletivo como eletrificação de escolas entre outros [4]. Atualmente, a geração de energia elétrica a partir de dispositivos fotovoltaicos começou a ser utilizada não apenas em locais remotos. Alguns projetos localizados de distribuidoras de energia em parceria com o governo estão surgindo para a utilização em maior escala de energia solar em grandes centros urbanos. Além do suprimento de energia local, há casos nos quais ocorre o fornecimento de energia elétrica para a rede elétrica, como a cobertura de estádios de futebol com uma quantidade muito grande de painéis solares.

Outros materiais semicondutores além do silício podem ser utilizados para construção de dispositivos fotovoltaicos. Nesta dissertação, trataremos das células solares orgânicas, que são feitas utilizando materiais a base de carbono, principalmente polímeros semicondutores [6]. Elas começaram a ter uma eficiência razoável primeiramente com Tang em 1986, utilizando a estrutura em bicamada com dois polímeros semicondutores [7]. Diferente das células baseadas em silício, estão no começo do processo de pesquisa e desenvolvimento, com grandes expectativas para o futuro. Polímeros semicondutores, são materiais fáceis de manusear e mais tolerantes a contaminação, apresentando algumas vantagens em relação ao silício e um grande potencial para utilização em grande escala com custo baixo. A ideia se baseia em confeccionar o dispositivo de forma análoga a uma impressão sobre plástico ou metal, processo conhecido como roll-to-roll figura 1.2. A leveza e maleabilidade desses dispositivos, diferente de painéis solares de silício, proporcionariam uma diversidade enorme de utilizações, podendo até ser empregados de forma portátil como carregador de celulares e tablets. Alguns dispositivos de filmes finos transparentes à luz visível, com absorção no infravermelho ou ultravioleta, poderiam ser aplicados em janelas de casas e prédios sem prejudicar a iluminação ambiente.

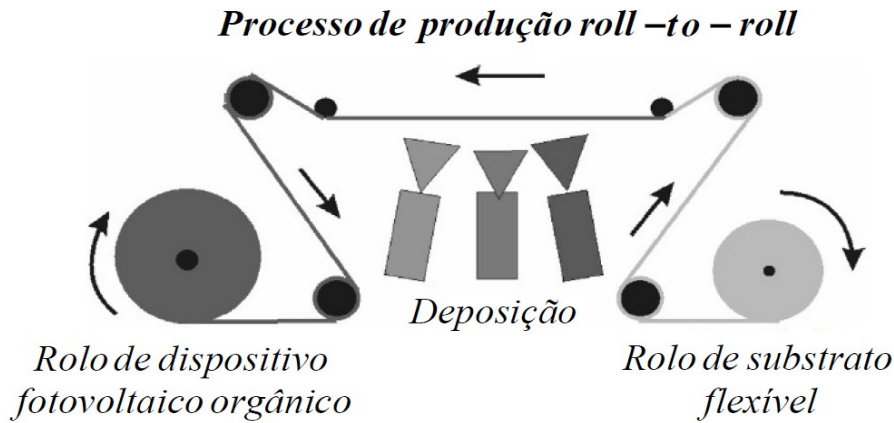
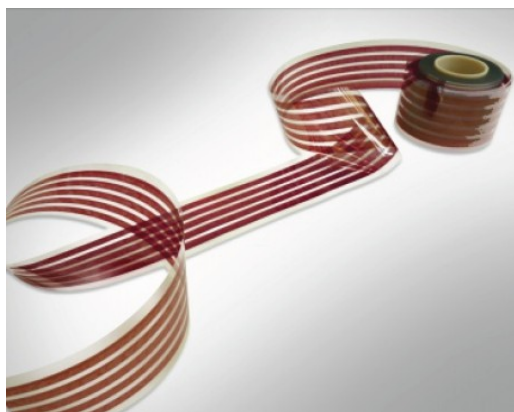


Figura 1.2: Esquema do processo de produção roll-to-roll (imagem adaptada da referência [8]).

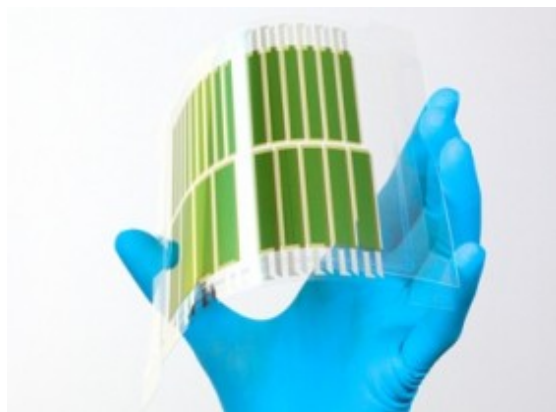
Vários grupos de pesquisa e empresas de tecnologia estão engajados no aperfeiçoamento desses dispositivos. Recentemente, o centro de inovações CSEM Brasil (Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique) inaugurou em Belo Horizonte uma instalação com o foco em tecnologias para produção de eletrônica orgânica e impressa (figura 1.3 a). O projeto em execução envolve instituições científicas de ponta nacionais e internacionais [9].

Além do grande incentivo na Alemanha em dispositivos fotovoltaicos baseados em silício, algumas empresas acreditaram no potencial dos dispositivos orgânicos. A empresa alemã Heliatek vem anunciando ótimos resultados de eficiência chegando a 12% com essa nova tecnologia de dispositivos (figura 1.3 b) [10]. A expectativa é que, com a pesquisa nessa área se desenvolvendo cada vez mais, esses dispositivos ocupem novos espaços de mercado e movimentem muito dinheiro nas próximas décadas, competindo com as células de silício que atualmente apresentam uma eficiência em torno de 25%.

O estudo e desenvolvimento dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos na Universidade Federal do Paraná é principalmente realizado pelo DiNE (Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados), vinculado ao Departamento de Física [11-14]. Alguns trabalhos realizados nesse laboratório tiveram resultados de eficiência de 2,79%. O contínuo processo de pesquisa e desenvolvimento dos dispositivos vem dando bons resultados, chegando recentemente a eficiência da ordem de 5% como será visto mais adiante. O estudo efetuado nessa dissertação tem o intuito de elevar ainda mais a eficiência dos dispositivos através da melhor compreensão da física envolvida, principalmente na dependência do processo de absorção luminosa com a distribuição de camadas do dispositivo.



(a)



(b)

Figura 1.4: Células solares orgânicas. a) Produzida pela empresa CSEM Brasil (imagem adaptada de [9]). b) Produzida pela empresa alemã Heliatek (imagem adaptada de [10]).

Utilizaremos o método matricial originalmente proposto por Pettersson et al. [15] para simular o campo elétrico óptico ao longo de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em estrutura de heterojunção em bicamada. O perfil do campo elétrico óptico está diretamente relacionada com as espessuras das camadas que compõem o dispositivo e tem uma grande influência na absorção e geração da corrente elétrica [16]. Levando um tempo relativamente pequeno, através de simulações é possível testar diversas espessuras para as camadas do dispositivo com o intuito de aumentar a geração da corrente elétrica que levariam um tempo enorme para serem produzidas em laboratório, sem contar o grande gasto de materiais em sua construção [17-18]. Dessa forma, simular o processo óptico é fundamental para acelerar o contínuo aperfeiçoamento dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos a fim de viabilizá-los como uma alternativa aos dispositivos de Si.

Essa dissertação está organizada como se segue. No capítulo 2 serão apresentados os materiais utilizados na construção dos dispositivos e a física por trás do processo fotovoltaico. Também serão mostradas diferentes estruturas para a construção do dispositivo e por fim os parâmetros utilizados para a caracterização e comparação dos dispositivos.

No capítulo 3 será descrito o formalismo matricial para a obtenção do perfil do campo elétrico óptico no interior do dispositivo e, através desse cálculo, a obtenção de outras grandezas que se relacionam com os parâmetro obtidos experimentalmente.

No capítulo 4 iremos empregar o método em alguns dispositivos e comparar os resultados teóricos com os obtidos experimentalmente no DiNE. Após a comparação dos resultados teóricos com os experimentais, foi feita uma análise da física por trás da geração da fotocorrente e também

foi possível testar novas combinações de espessuras para as camadas, a fim de proporcionar uma melhora nos resultados de eficiência de conversão de fótons em cargas livres.

No capítulo 5 serão tratadas as considerações finais e possíveis sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

Neste capítulo serão expostos os aspectos principais que envolvem um dispositivo fotovoltaico orgânico baseado em polímeros. Primeiramente serão discutidas as características e propriedades dos materiais envolvidos na construção do dispositivo e a física por trás de seu funcionamento. Em seguida serão mostrados três tipos de dispositivos e suas principais características. No final do capítulo serão discutidos os principais parâmetros empregados na caracterização e comparação destes dispositivos.

2.1 Polímeros conjugados

A constatação feita em 1977, por Shirakawa, MacDiarmid e Heeger, de que alguns polímeros apresentavam um grande aumento de condutividade elétrica ao serem dopados com certos materiais [6], iniciou um novo ramo na ciência e tecnologia. Essa descoberta revolucionária abriu a possibilidade de transformar materiais reconhecidamente isolantes em condutores, rendendo o prêmio Nobel de Química aos descobridores em 2000. Centenas desses materiais já foram fortemente estudados e muitos outros estão sendo sintetizados em laboratórios de química, com o intuito de melhorar uma propriedade específica, ou gerar uma nova propriedade.

Os polímeros conjugados apresentam inúmeras aplicações, dentre elas, como camada ativa em diodos emissores de luz (OLED “Organic Light-Emitting Diode”) que podem ser usados como iluminação de ambientes ou como luz de fundo para displays LCD [19-20]. Também já estão sendo feitos displays completos com combinações de OLEDs e filtros de cor emitindo em todo o espectro visível. Outra aplicação para os polímeros conjugados é o transistor por efeito de campo (OFET “Organic Field-Effect Transistor”), que estão em franca evolução e são dispositivos candidatos a inúmeras aplicações, tais como sensores, dispositivos de memória, dentre outros [21-22]. Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV - Organic Photovoltaic), outra aplicação dos polímeros conjugados, pode revolucionar a conversão de energia solar em elétrica.

Os polímeros conjugados tem como característica principal a alternância de ligações simples e duplas ao longo de uma cadeia de carbonos (figura 2.1). Essa característica provém da hibridização sp^2 dos átomos de carbono. Nessa forma de hibridização, os átomos de carbono

possuem três orbitais híbridos sp^2 que estão localizados no mesmo plano e um orbital remanescente p_z perpendicular a esse plano. Uma ligação π é formada pela sobreposição dos orbitais p_z adjacentes e uma ligação σ entre orbitais sp^2 no plano (figura 2.2 (a)).

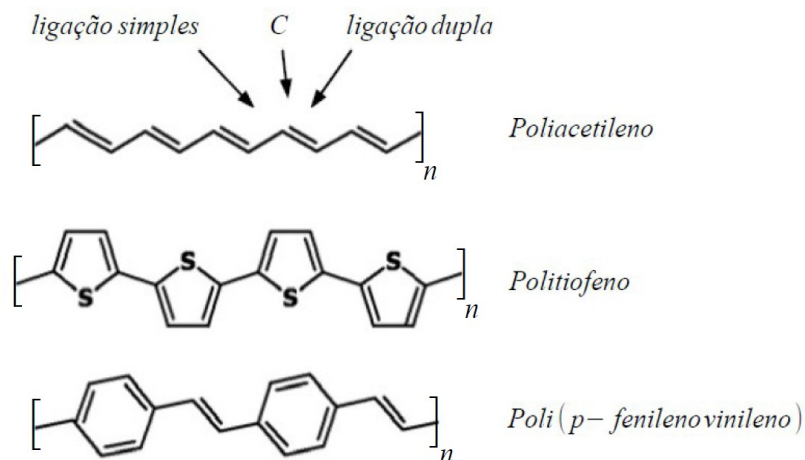


Figura 2.1: Exemplos de polímeros conjugados. Na figura “S” simboliza átomos de enxofre (imagem adaptada da referência [23]).

A grande sobreposição dos orbitais atômicos através da ligação σ causa um grande deslocamento da energia do orbital molecular ligante σ (sobreposição construtiva) e anti-ligante σ^* (sobreposição destrutiva). O orbital molecular ligante no estado fundamental está ocupado por dois elétrons e o anti-ligante vazio. A sobreposição dos orbitais p_z , por ser menos intensa, causa um deslocamento menor das energias dos orbitais moleculares ligante (π) e anti-ligante (π^*) (figura 2.2 (b)).

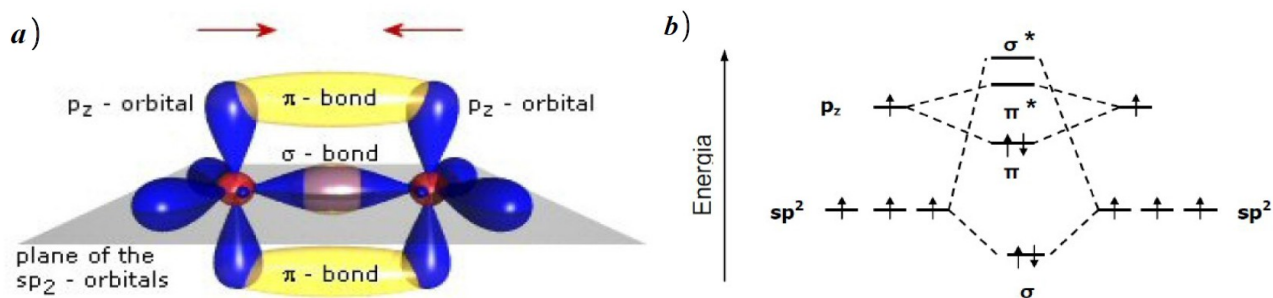


Figura 2.2: Ligação dupla entre átomos de carbono a) Orbitais e ligações químicas da molécula. b) Desdobramento dos níveis de energia dos orbitais da molécula após a ligação (imagens adaptadas de <http://www.orgworld.de/>).

A interação de orbitais π , entre várias ligações de carbono ao longo de uma cadeia, gera uma delocalização do elétron e produz uma distribuição de estados eletrônicos como se fosse uma estrutura de banda. A diferença energética entre o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO –

“highest occupied molecular orbital”) que está relacionado ao estado π ligante, e o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO – “lowest unoccupied molecular orbital”) que está relacionado ao estado π^* anti-ligante, é chamada de banda proibida ou “*gap*” de energia. Essa diferença de energia também é conhecida como energia de banda proibida do material. Os orbitais moleculares HOMO e LUMO equivalem a banda de valência e condução em semicondutores inorgânicos cristalinos. Um exemplo ilustrativo para entender melhor pode ser visto para o caso da molécula de benzeno na figura 2.3.

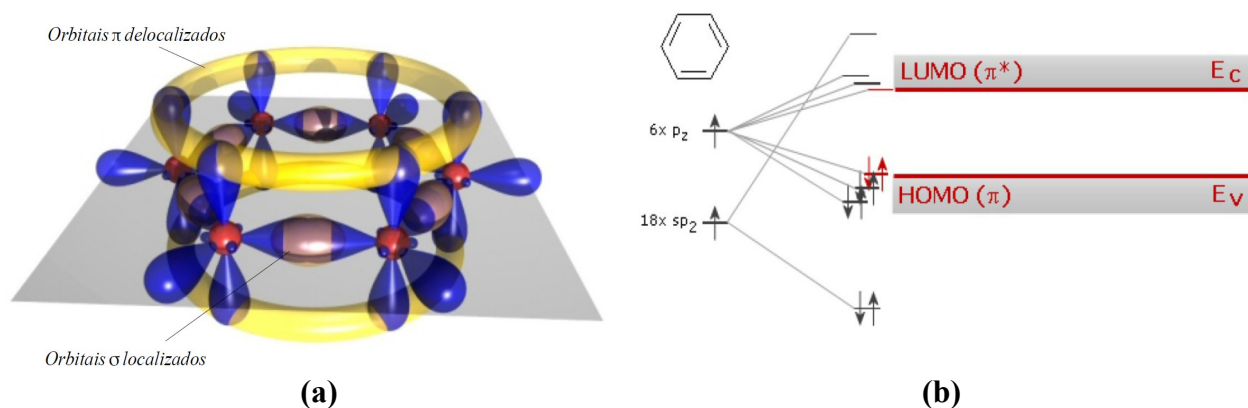


Figura 2.3: Molécula de benzeno a) Orbitais e ligações químicas da molécula. b) Desdobramento dos níveis de energia dos orbitais da molécula, onde estão em destaque o HOMO, orbital mais alto ocupado e o LUMO, orbital mais baixo desocupado (imagens adaptadas de <http://www.orgworld.de/>).

A energia de banda proibida para cadeias de polímeros conjugados está fortemente relacionada ao comprimento da cadeia, eventuais defeitos estruturais ou mesmo à presença de impurezas [24]. Esse tipo de morfologia desorganizada (sólido amorfo), provoca uma desordem espacial que tende a localizar os estados eletrônicos e produzir variações locais em suas energias (desordem energética). Assim, as energias características devem ser tratadas como uma densidade de estados que é muitas vezes modelada usando uma distribuição gaussiana [25].

Nessa dissertação utilizaremos bastante o conceito de éxciton que foi primeiramente proposto por Yakov Frenkel em 1931 [26], e já é bem conhecido em várias áreas da física. A formação de um éxciton ocorre após a absorção de um fóton quando então um elétron é excitado para um estado de maior energia e o lugar em que ele se encontrava fica vazio. O vazio em que o elétron se encontrava pode ser tratado como uma partícula (comumente chamada de buraco), com uma carga elementar positiva. Denomina-se éxciton o par elétron excitado e o buraco ligados. Eles estão ligados por uma energia coulombiana, dada por:

$$E = \frac{1}{4 \pi \epsilon} \frac{q^2}{r}, \quad (2.1)$$

onde q é a carga elementar, r a distância entre as cargas e ϵ é constante dielétrica do meio. Dependendo do meio, devido à constante dielétrica, a energia de ligação coulombiana do éxciton pode ser mais ou menos intensa, influenciando também na distância entre o par.

Os éxcitons podem ser classificados em dois casos limites. Podem estar em uma distância muito maior que o espaçamento entre cada célula unitária de um cristal, com uma energia de ligação da ordem de 0,1 eV. Este caso é mais típico em semicondutores inorgânicos, onde o par encontra-se delocalizado no cristal, conhecidos como éxciton Mott-Wannier [27-28]. O outro caso ocorre em sistemas orgânicos, quando o par está a uma distância da ordem de uma célula unitária (nesse caso, uma unidade molecular). Sua energia de ligação pode chegar à 1,5 eV, sendo conhecidos como éxcitons moleculares ou éxcitons Frenkel. Nos casos intermediários, que ocorrem também em sistemas orgânicos, os éxcitons se encontram sobre poucas unidades moleculares, sendo chamados de éxcitons de transferência de cargas (figura 2.4).

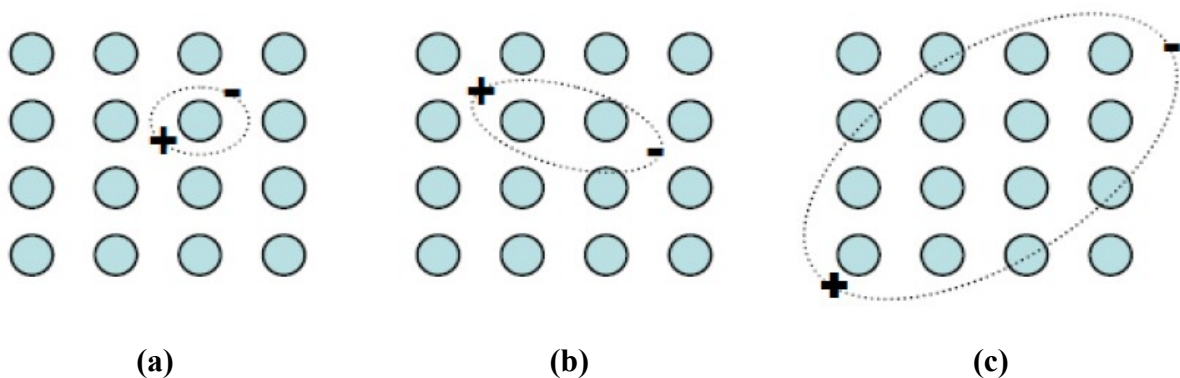


Figura 2.4: Esquemática dos três tipos de éxcitons. a) Éxciton Frenkel. b) Éxciton de transferência de carga. c) Éxciton Mott-Wannier (imagem adaptada da referência [23]).

Após a formação dos éxcitons, eles podem recombinar-se de forma vibracional (não radiativa) ou emitindo um fóton (radiativa). Uma terceira possibilidade é o éxciton dissociar-se, gerando cargas livres. Para dispositivos fotovoltaicos, o processo de dissociação deve ser o maior possível.

Após a dissociação dos éxcitons, caso um campo elétrico esteja atuando no material, os elétrons seguem no sentido contrário do campo elétrico enquanto que os buracos seguem no mesmo sentido desse campo. Devido à grande desordem estrutural, em polímeros conjugados, o transporte desses portadores de carga ocorre através de tunelamento quântico entre níveis localizados de

energia ao longo da cadeia polimérica devidos a absorção ou emissão de fônons (quantum de vibração da rede em um sólido), um processo conhecido como *hopping* (figura 2.5). A condutividade por *hopping* faz com que a mobilidade dos portadores sejam menores quando comparadas às mobilidade medidas em semicondutores inorgânicos convencionais.

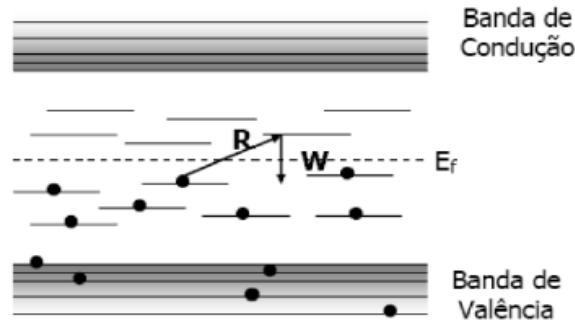


Figura 2.5: Esquema de níveis eletrônicos de um semicondutor amorfo para demonstrar a condutividade por *hopping*. Temos que, E_f é a energia de Fermi, R é a distância espacial e W é a distância energética entre os estados de energia (imagem adaptada de [24]).

Neste trabalho estaremos mais interessados na dissipação de energia luminosa dentro dos materiais que formam um dispositivo fotovoltaico orgânico. Esta dissipação está relacionada com o número de estados excitados e com a energia absorvida pelo material. Baseado no conceito do vetor de Poynting [29,30], a energia dissipada (média no tempo) por segundo em determinada posição x no material, para incidência normal, [18] é dada pela expressão:

$$Q(x) = \frac{2\pi c \varepsilon_0 k n |E(x)|^2}{\lambda}, \quad (2.2)$$

onde $|E(x)|^2$ é o modulo do campo elétrico óptico ao quadrado em determinada posição x , c é a velocidade da luz, ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo, λ é o comprimento de onda da luz incidente, n e k são, respectivamente, a parte real e imaginária do índice de refração complexo ($\tilde{n} = n + ik$) do material.

Quando ondas eletromagnéticas entram num dado meio, além de sofrerem dissipação (figura 2.6), que está relacionada com a parte imaginária do índice de refração complexo, seu comprimento de onda é alterado por um fator igual a parte real do índice de refração complexo do meio,

$$\lambda' = \frac{\lambda}{n}, \quad (2.3)$$

mas a frequência permanece inalterada.

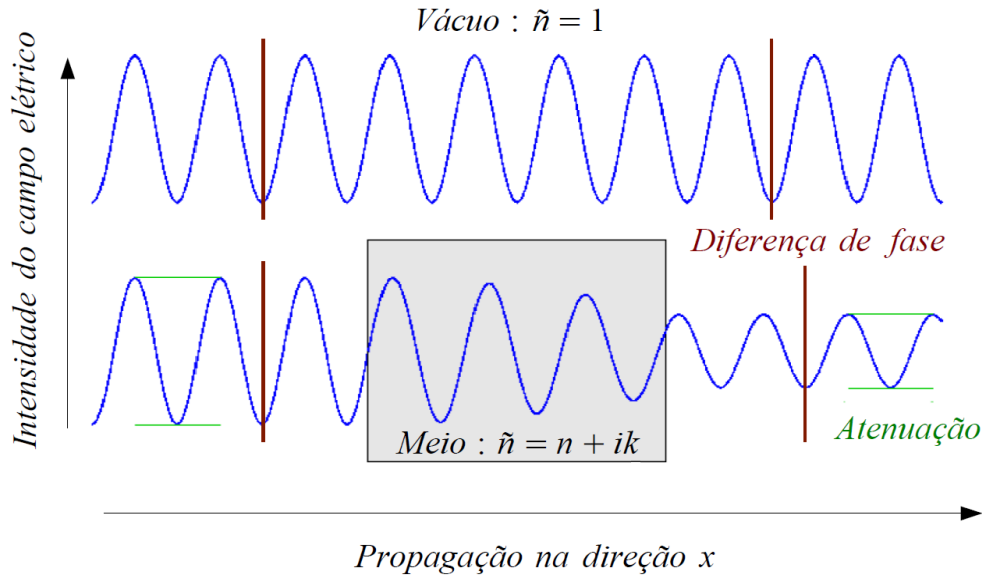


Figura 2.6: Intensidade do campo elétrico de um onda eletromagnética se propagando na direção x . Nota-se a diferença de fase e a atenuação sofrida pela onda ao passar por um meio material comparada com sua propagação no vácuo.

Esse efeito tem uma grande importância no tratamento óptico de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em que ocorre a sobreposição de várias camadas de materiais distintos. O tratamento matemático que considera todos esses efeitos e também as interferências sucessivas que a luz sofre ao penetrar um dispositivo multicamadas [15] será exposto no capítulo 3.

2.2 Dispositivos fotovoltaicos orgânicos

Os dispositivos fotovoltaicos geram corrente elétrica através da absorção da luz. Podem ser utilizados como detectores de luz (fotodetectores, fotocondutores), absorvendo em certos comprimentos de onda necessários. Também podem ser utilizados como células solares, absorvendo em um amplo espectro de comprimentos de onda para melhor eficiência.

Em uma célula solar, um éxciton é gerado com a absorção de um fóton e um campo elétrico no dispositivo dissocia o éxciton e direciona as cargas livres para os respectivos eletrodos de coleta. O processo de absorção da luz ocorre na camada ativa do dispositivo (figura 2.7). O campo elétrico no dispositivo surge da diferença de função trabalho entre os eletrodos de coleta de cargas. Quando os eletrodos são colocados em contato com a camada ativa, ocorre um balanceamento das cargas. Estabelecido o equilíbrio, os potenciais eletroquímicos dos eletrodos se igualam, criando um campo

elétrico constante no interior do dispositivo.

O eletrodo colocado na frente do dispositivo deve ser o mais transparente possível para o máximo de luz chegar à camada ativa. Geralmente emprega-se o óxido de estanho e índio ITO “*Indium Tin Oxide*” ou óxido de estanho dopado com flúor FTO “*Tin Oxide doped with Fluorine*”. Eles são coletores de buracos, ou seja, o ânodo. O eletrodo colocado no final do dispositivo deve refletir o máximo de luz para que a radiação não absorvida na camada ativa seja refletida e passe pela região ativa novamente. Esse processo gera um fenômeno de interferência entre o raio incidente e o raio refletido. Para tanto, os eletrodos mais comumente utilizados são o alumínio, cálcio ou ouro. Eles são coletores de elétrons, ou seja, o cátodo. O substrato (vidro ou folha de plástico) tem o papel de proteger o ânodo do ambiente externo.

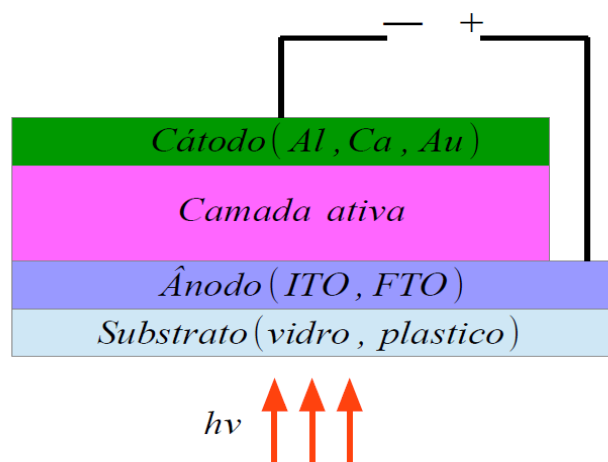


Figura 2.7: Esquema representativo das camadas sobrepostas de um dispositivo fotovoltaico.

As diferenças estruturais dos dispositivos estão nos diferentes tipos de conformações da camada ativa. Existem basicamente três tipos de estruturas: monocamada, heterojunção em bicamada e heterojunção de volume. Cada estrutura será discutida separadamente mais adiante.

O processo fotovoltaico pode ser dividido em algumas etapas para facilitar seu entendimento.

Incidência do fóton: A luz provinda do ambiente atravessa primeiramente o substrato de vidro ou folha plástica. Esses materiais em geral absorvem pouca luz (índice de absorção praticamente zero), entretanto refletem uma parcela da luz incidente. Sua reflectividade está relacionada com o índice de refração n . Considerando incidência normal, um tipo de vidro com $n=1,5$ possui uma reflectância R aproximada de 4% enquanto que outro tipo com $n=1,8$ terá um R de 8% onde $R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2$ para meios com baixa absorção [29].

Portanto, a escolha do tipo de vidro é um fator que limita a quantidade de luz que penetrará nas próximas camadas do dispositivo. A reflectância total do dispositivo, que será calculada posteriormente levando em conta as reflexões sucessivas que ocorrem em todas as interfaces, não deve ser confundida com a reflectância apenas da interface ar/vidro.

Absorção do fóton: No processo fotovoltaico, todas camadas absorvem uma fração da luz incidente. Entretanto, o melhor local para ocorrer a absorção do fóton deve ser na camada ativa do dispositivo. Pelo fato da absorção da luz estar diretamente relacionada com o módulo ao quadrado do campo elétrico óptico $|E|^2$ pela equação 2.2, calcular o seu perfil ao longo das camadas ajudará na compreensão da absorção de radiação no interior do dispositivo. A variação do $|E|^2$ ao longo das camadas está diretamente relacionado com o índice de refração dos materiais que compõem o dispositivo (equação 2.3) e a espessura de suas camadas. Fazendo um ajuste na espessura das camadas é possível maximizar a absorção na camada ativa. Para maximizar a absorção de luz também é importante utilizar materiais da camada ativa que apresentem transições eletrônicas com energia o mais próximo possível do pico de emissão solar. Logicamente, as camadas anteriores à camada ativa devem absorver o mínimo possível na região do pico de emissão solar.

Geração do éxciton: Quando um fóton é absorvido, temos uma excitação eletrônica.

Migração do éxciton: Após a formação do éxciton, durante um determinado tempo ele pode migrar para outras regiões do material próximas ao local de origem. A distância característica percorrida por ele é chamada de comprimento de difusão do éxciton. Essa grandeza terá um papel fundamental para a discussão desenvolvida no decorrer dessa dissertação. Após a difusão do éxciton, ele pode sofrer recombinação ou dissociação. A recombinação poderá ocorrer com a perda de energia de forma vibracional ou com a emissão de um fóton. A recombinação do éxciton é um processo que diminui a eficiência do dispositivo fotovoltaico e deve ser minimizada. Já a dissociação do éxciton é fundamental para o processo fotovoltaico.

Dissociação do éxciton: Para aumentar a taxa de dissociação de éxcitons, sua geração deve ocorrer preferencialmente em determinados centros de dissociação. Esses centros de dissociação serão discutidos mais adiante uma vez que estão relacionados com a estrutura utilizada na construção do dispositivo. Caso os éxcitons sejam formados próximos aos centros de dissociação, a eficiência na dissociação pode chegar a 100%, enquanto que, em outras regiões do dispositivo, o éxciton não é dissociado e então ocorre o processo de recombinação.

Transporte da carga: Com a dissociação do éxciton, o elétron e o buraco devem ser transportados até os eletrodos para gerar a fotocorrente no dispositivo. Elétrons e buracos possuem diferentes mobilidades nos materiais. Mesmo após a dissociação, as cargas percorrem uma distância até serem coletadas nos eletrodos e nesse percurso podem encontrar com outros elétrons (buracos) em suas proximidades formando novamente o éxciton e sofrer a recombinação. Este mecanismo também diminui a eficiência do processo fotovoltaico. Uma forma de diminuir esse efeito é diminuir ao máximo a espessura da camada ativa do dispositivo. Entretanto, diminuir a espessura da camada ativa do dispositivo também implica em diminuir a quantidade de radiação absorvida, podendo prejudicar ainda mais a eficiência do processo fotovoltaico. Portanto, encontrar a espessura ideal que minimize as perdas por recombinação e ao mesmo tempo não comprometa a absorção é muito importante para uma melhor eficiência do processo fotovoltaico.

Coleta das cargas: Quando um elétron ou um buraco chega em seus respectivos eletrodos, existe uma probabilidade da coleta não ocorrer. Essa probabilidade está relacionada com o tipo de geometria da interface, topologia e os níveis de energia da camada ativa em relação à função trabalho dos eletrodos.

Agora iremos expor cada uma das três estruturas utilizadas para confecção de dispositivos fotovoltaicos orgânicos e suas principais características.

2.2.1 Estrutura monocamada

A estrutura monocamada tem esse nome pelo fato da camada ativa ser constituída apenas por um polímero. Novas camadas de outros materiais que não contribuem para a geração da fotocorrente podem ser inseridas entre os eletrodos. Ou seja, não fazem parte da camada ativa, e o dispositivo ainda será denominado de monocamada. Um desses casos é a utilização de polietilenodioxítiofeno dopado com sulfato de poliestireno (PEDOT-PPS) entre as camadas do ânodo (ITO ou FTO) e polímero (figura 2.8 a). O intuito da inserção do PEDOT-PSS é melhorar a eficiência na injeção e coleta de elétrons e buracos pois diminui a barreira de energia entre a camada ativa e a camada do ânodo, proporcionando um aumento significativo da corrente elétrica [15]. É de fundamental importância a escolha de materiais que apresentem boa condução elétrica, para que, após a geração do éxciton, ocorra o transporte das cargas até os eletrodos de maneira eficiente. Como dito anteriormente, após os eletrodos serem colocados em contato com a camada ativa, ocorre o balanceamento das cargas devido a diferença de função trabalho dos eletrodos.

Estabelecido o equilíbrio, os potenciais eletroquímicos dos eletrodos se igualam, criando um campo elétrico constante no interior do dispositivo (figura 2.8 b).

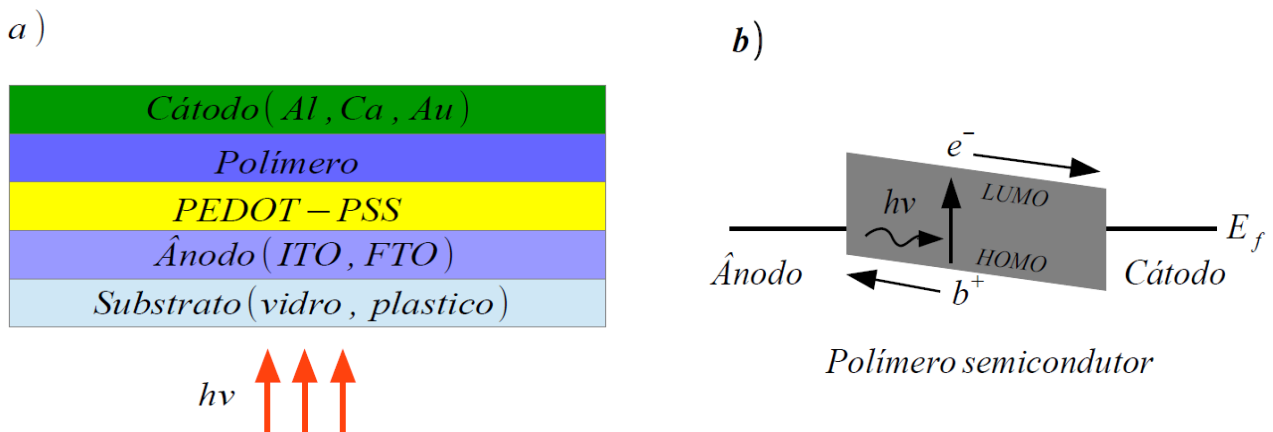


Figura 2.8: Esquemas ilustrativos: a) Dispositivo em estrutura de monocamada e b) Níveis de energia do dispositivo. Nessa figura E_f representa a energia de Fermi, e^- representa o elétron e b^+ representa o buraco.

Em dispositivos monocamada, os éxcitons gerados ao longo da camada polimérica são dissociados quando chegam na interface polímero/metal(cátodo), região que atua como centro de dissociação. A estrutura monocamada não possui boa eficiência energética por apresentar uma distribuição do campo elétrico óptico desfavorável no seu interior (figura 2.9). A onda eletromagnética se propaga no dispositivo e é refletida quando chega no cátodo, ou seja, nesse ponto encontra-se o seu nó (figura 2.9). Como o nó corresponde a um mínimo da onda eletromagnética, poucos éxcitons são formados nessa região. O máximo do campo elétrico óptico está localizado no meio da camada polimérica.

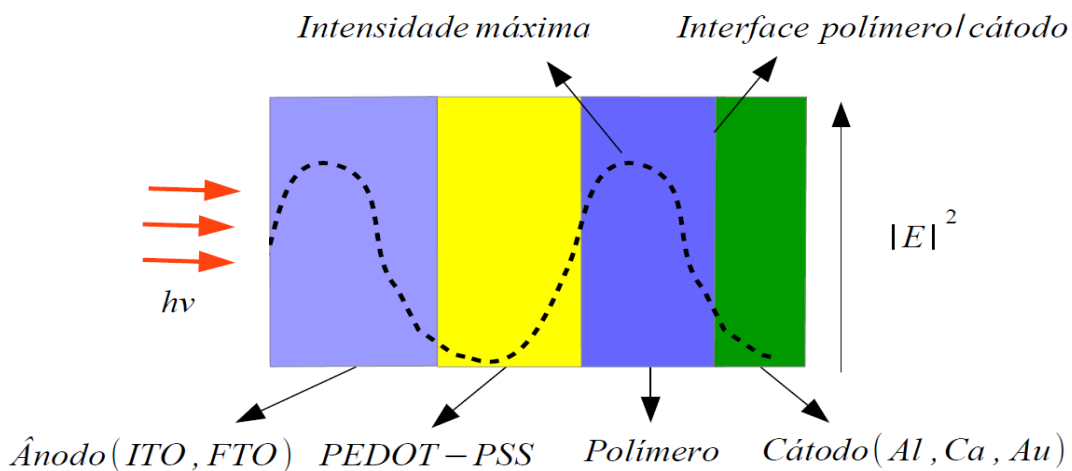


Figura 2.9: Esquema ilustrativo da distribuição do módulo ao quadrado do campo elétrico óptico para um comprimento de onda qualquer ao longo de um dispositivo fotovoltaico em estrutura de monocamada.

Como a maioria dos éxcitons são gerados distantes da interface polímero/metal(cátodo) e apresentam comprimento de difusão da ordem de 10nm, menor que a espessura da camada, antes de serem dissociados ocorre a recombinação. Os éxcitons devem ser então formados o mais próximo possível do cátodo, coletor de elétrons, para diminuir o processo de recombinação. Portanto, no local em que a maioria dos éxcitons deveriam ser gerados para em seguida serem dissociados, o campo elétrico óptico não é tão intenso quanto poderia ser. Isso prejudica a geração da fotocorrente nesse tipo de dispositivo e conseqüentemente diminui sua eficiência energética.

2.2.2 Estrutura de heterojunção em bicamada

A estrutura de heterojunção em bicamada leva esse nome pela utilização de dois materiais sobrepostos na camada ativa do dispositivo. Os dois materiais devem ter eletroafinidades diferentes, um com menor eletroafinidade atuando como doador de elétrons e outro com maior eletroafinidade atuando como aceitador de elétrons. Os éxcitons encontram na interface doador/aceitador de elétrons um alinhamento de níveis de energia favorável para promover sua dissociação (figura 2.10). Dispositivos bicamada podem ser formados do tipo polímero/polímero [32] e polímero/molécula [33]. Entretanto, dispositivos bicamada são mais utilizados no sistema polímero/molécula pela maior facilidade no método de fabricação e por apresentar bons resultados.

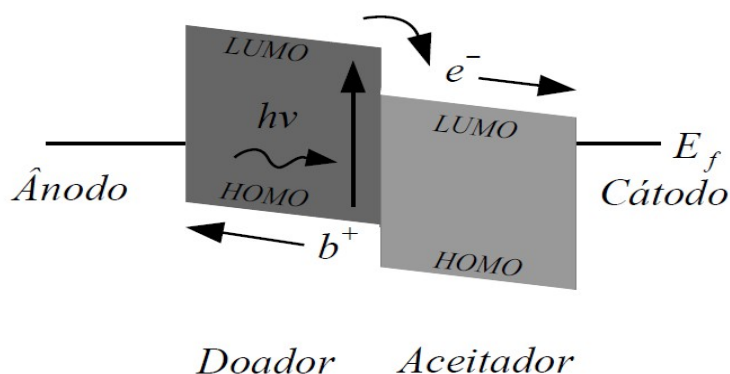


Figura 2.10: Esquema ilustrativo dos níveis de energia do dispositivo na estrutura heterojunção em bicamada. Nessa figura E_f representa a energia de Fermi, e^- representa o elétron e b^+ representa o buraco.

Os fulerenos são os materiais comumente mais utilizados para fazer o papel de aceitador de elétrons. Dentre eles, a molécula de C_{60} (figura 2.11) [34], composta por 60 átomos de carbono, apresenta bons resultados. A transferência de carga na interface entre o polímero e o C_{60} é muito

rápida, da ordem de picossegundo, um tempo muito menor do que qualquer processo de recombinação ou decaimento [35]. Outro fulereno que também é usado como aceitador de elétrons é o C_{70} (figura 2.11), possuindo praticamente a mesma eletroafinidade que o C_{60} , entretanto com uma absorção mais ampla do espectro eletromagnético na região do visível [36].

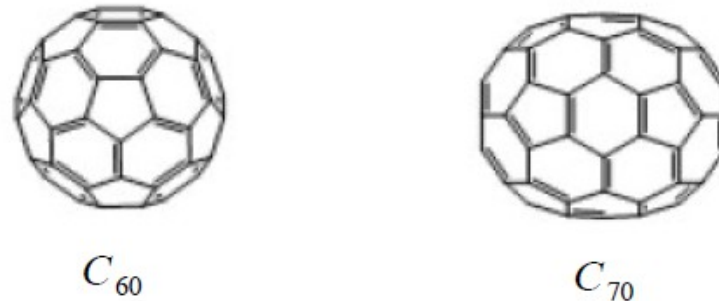


Figura 2.11: Estrutura química das moléculas de C_{60} e C_{70} (imagens adaptadas de [37]).

A estrutura em bicamada apresenta duas vantagens em comparação com a monocamada. Seu primeiro benefício é aumentar a absorção do dispositivo, pois os polímeros não absorvem em uma grande faixa do espectro eletromagnético. Portanto, introduzindo mais uma camada de outro material absorvendo em uma faixa diferente do espectro irá aumentar a geração de éxcitons. Outro benefício é deslocar a interface de transferência de carga (que é o centro de dissociação dos éxcitons) para um local mais próximo do máximo de campo elétrico óptico (figura 2.12).

A distribuição do módulo ao quadrado do campo elétrico óptico ao longo de um dispositivo fotovoltaico pode ser calculada como será discutido no capítulo 3. Uma forma de otimizar teoricamente o sistema é calcular o $|E|^2$ ao longo do dispositivo e, alterando as espessuras das camadas, encontrar uma combinação que maximize o campo elétrico óptico na interface entre o doador e aceitador de elétrons [15,16] (polímero e C_{60} no caso da figura 2.12).

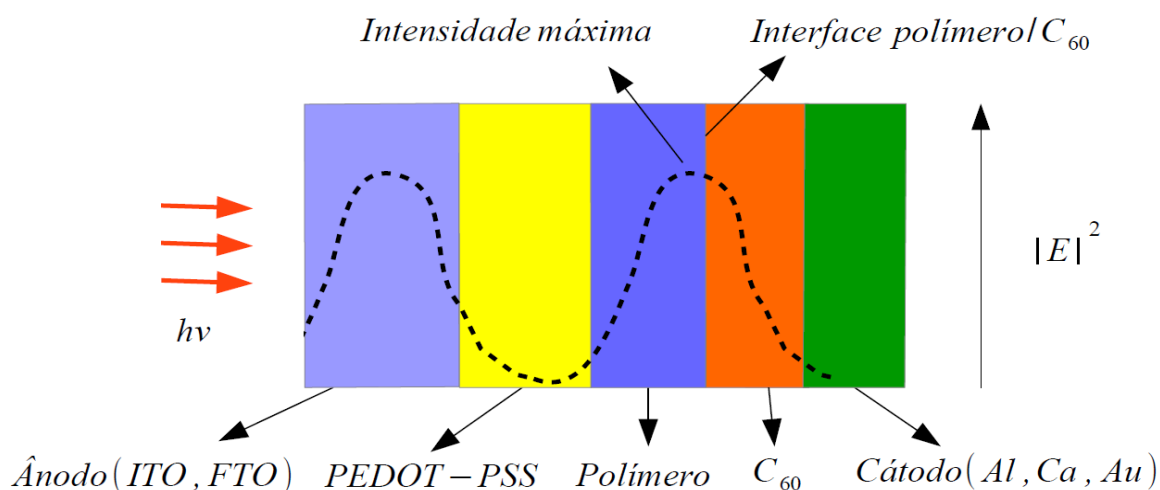


Figura 2.12: Esquema ilustrativo de um dispositivo em estrutura heterojunção em bicamada. A distribuição do módulo ao quadrado do campo elétrico óptico ao longo do dispositivo também é apenas uma ilustração para um comprimento de onda qualquer. Neste caso foi utilizado o C_{60} como aceitador de elétrons.

2.2.3 Estrutura de heterojunção de volume

A estrutura de heterojunção de volume leva esse nome pela mistura dos dois materiais, doador e aceitador de elétrons, na camada ativa do dispositivo. Dessa forma, os éxcitons que são gerados em toda a camada ativa tem a possibilidade de serem dissociados (figura 2.13). As moléculas de C_{60} e C_{70} não são solúveis na maioria dos solventes orgânicos e por isso não podem ser misturadas com polímeros conjugados. A funcionalização desses fulerenos permite a solubilização e dá origem a novos materiais aceitadores que podem ser misturados aos polímeros conjugados. Uma molécula que é muito utilizada e vem apresentando bons resultados [19] é um derivado do C_{60} chamada de $PC_{61}BM$ ([6,6]-fenil-ácido butírico C_{61} -metil-éster) figura 2.14.

Para que a estrutura de heterojunção de volume funcione corretamente, ambos os materiais devem se distribuir de forma homogênea ao longo da camada ativa. Essa propriedade é necessária para que tanto elétrons possam ser transportados pelo aceitador até o eletrodo metálico, quanto buracos possam ser transportados pelo polímero até o eletrodo transparente. A morfologia da heterojunção está intimamente ligada com os solventes envolvidos no processo de deposição do filme e obter a distribuição homogênea de material doador e aceitador não é uma tarefa fácil [38].

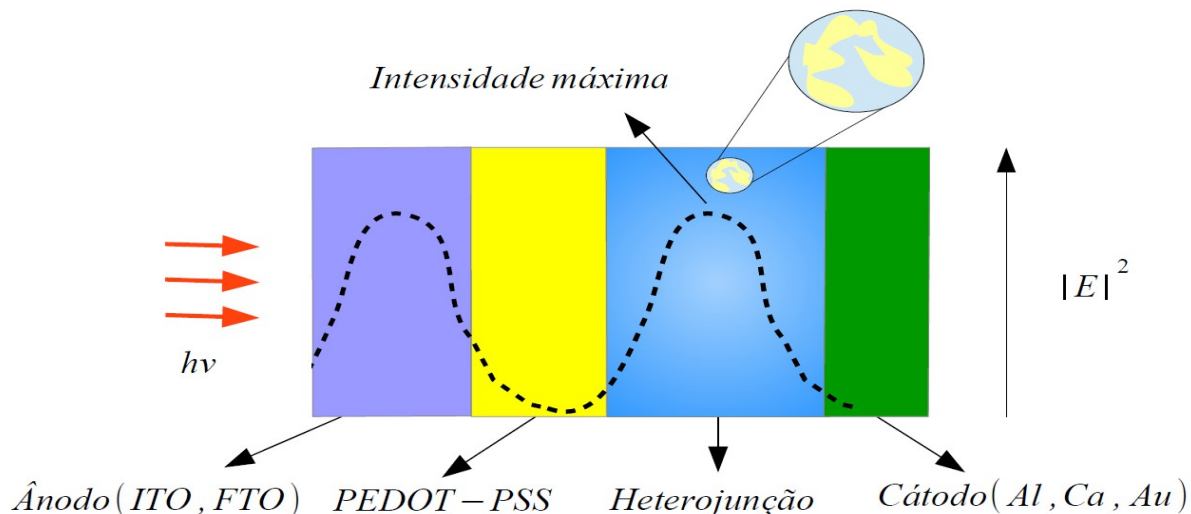


Figura 2.13: Esquema ilustrativo da distribuição do módulo ao quadrado do campo elétrico óptico ao longo de um dispositivo fotovoltaico em estrutura de heterojunção de volume. A distribuição do módulo ao quadrado do campo elétrico óptico ao longo do dispositivo também é apenas uma ilustração para um comprimento de onda qualquer. Em destaque na figura a mistura dos materiais na heterojunção.

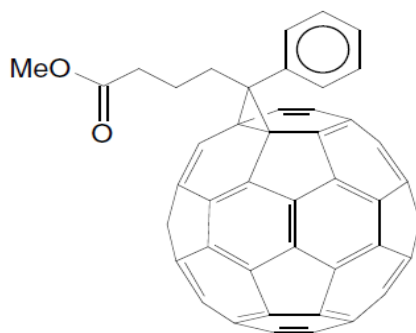


Figura 2.14: Estrutura química da molécula de [6,6]-fenil-ácido butírico C61-metil-ester (PC_{61} , BM) (imagem adaptada de [18]).

2.3 Caracterização de dispositivos fotovoltaicos

Para determinar o desempenho e estudar as características elétricas de um dispositivo, alguns parâmetros podem ser mensurados. A curva característica da densidade de corrente em função da tensão aplicada ($J \times V$) do dispositivo e sua resposta espectral são os principais parâmetros de caracterização.

2.3.1 Curvas características $J \times V$

Para estudar a resposta elétrica de um dispositivo fotovoltaico, medidas de densidade de corrente *versus* tensão aplicada são fundamentais. A medida pode ser feita no escuro ou sob iluminação. Um exemplo de uma curva característica $J \times V$ sob iluminação pode ser visto na figura 2.15 (valores positivos de tensão correspondem a polarização positiva do ânodo), onde são extraídos parâmetros para comparação entre dispositivos. A densidade de corrente sob iluminação para tensão aplicada igual a zero J_{sc} (SC do inglês *short circuit*) e a tensão de circuito aberto V_{oc} (OC do inglês *open circuit*) podem ser obtidas.

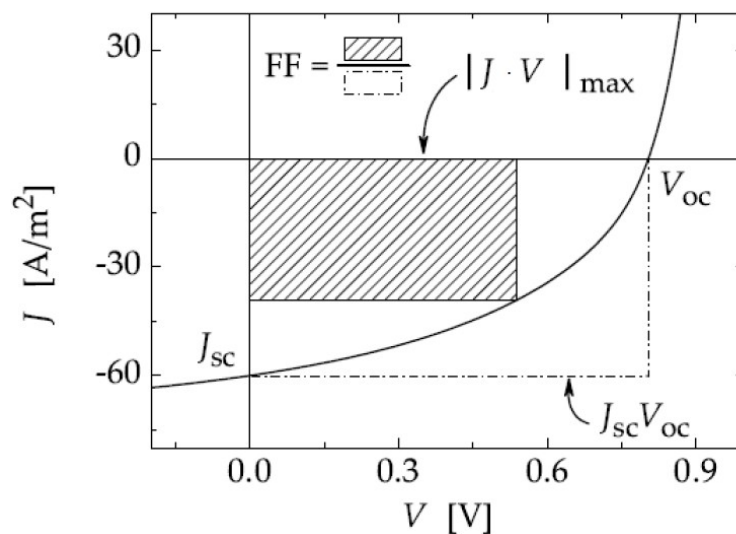


Figura 2.15: Curva $J \times V$ característica de um dispositivo fotovoltaico sob iluminação mostrando parâmetros importantes para a eficiência do mesmo: V_{oc} , que representa a tensão de circuito aberto, J_{sc} , que representa a densidade de corrente de curto circuito, $|J \cdot V|_{max}$, que quantifica a potência máxima do dispositivo e o FF (fator de preenchimento), que é a razão entre a potência máxima obtida e a potência nominal do dispositivo (imagem adaptada de [24]).

A multiplicação entre J e V que proporciona a maior área dentro da curva obtida experimentalmente quantifica a potência máxima obtida pelo dispositivo (quadrado rachurado na figura 2.15). A multiplicação entre J_{sc} e V_{oc} fornece a potência nominal do dispositivo. A razão entre a potência máxima obtida e a potência nominal do dispositivo é chamada de fator de preenchimento FF “*fill factor*”:

$$FF = \frac{|J \cdot V|_{max}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (2.4)$$

Um dos parâmetros importantes para mensurar o desempenho de dispositivos fotovoltaicos é a obtenção da eficiência de conversão de potência (η), que relaciona a potência elétrica máxima gerada pelo dispositivo (P) pela potência de luz incidente (P_{inc}). Assim, temos que:

$$\eta = \frac{P}{P_{inc}} = \frac{|J \cdot V|_{max}}{I_o}, \quad (2.5)$$

onde I_o é a intensidade de luz incidente no dispositivo. Em termos do fator de preenchimento (FF), a equação 2.5 fica:

$$\eta = FF \times \frac{J_{sc} V_{oc}}{I_o}. \quad (2.6)$$

2.3.2 Eficiência quântica externa

A eficiência quântica externa (EQE) é uma medida da relação entre o número de fótons incidentes no dispositivo e o número de elétrons coletados, também é conhecida como *IPCE* “*Incident Photon Converted in Electron efficiency*”. A medida é feita para cada comprimento da luz incidente separadamente, fornecendo a resposta espectral do dispositivo. O número de cargas coletadas por unidade de tempo é dado por:

$$N_c = \frac{J_{sc}}{q}, \quad (2.7)$$

onde J_{sc} é a densidade de corrente de curto circuito e q é a carga elétrica fundamental. O número de fótons incidentes é dado por:

$$N_f = \frac{I_\lambda}{hc/\lambda}, \quad (2.8)$$

sendo I_λ a intensidade da luz incidente, h a constante de Planck, c a velocidade da luz no vácuo e λ o comprimento de onda da luz incidente. A razão entre os valores de N_c e N_f corresponde à eficiência quântica externa *EQE*, ou:

$$EQE(\%) = \frac{N_c}{N_f} = \frac{hc}{q} \times \frac{J_{sc}}{I_\lambda \lambda} = 1240 \times \frac{J_{sc}}{I_\lambda \lambda}. \quad (2.9)$$

Neste caso, o valor de 1240 aparece pelo ajuste das grandezas J_{sc} em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, I_λ em W/m^2 e λ em nm, que são valores usuais quando trabalha-se com dispositivos fotovoltaicos orgânicos, proporcionando o resultado em porcentagem. Medidas experimentais de EQE (%) são muito importantes na caracterização de dispositivos para qualquer tipo de estrutura. No próximo capítulo será demonstrada uma forma de calcular o EQE (%) de dispositivos em estrutura de bicamada, utilizando a distribuição do campo elétrico óptico na camada ativa do dispositivo e a equação da difusão dos éxcitons.

Capítulo 3

Simulação do Processo Óptico em Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

Neste capítulo será demonstrado o método utilizado para simular o processo óptico em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Primeiramente será exposto o método matricial para obtenção do campo elétrico óptico no interior do dispositivo e o cálculo da absorção de cada camada que compõe o dispositivo. Finalmente será exposto o método para obtenção da eficiência quântica externa $EQE(\%)$ que pode ser comparada com os resultados experimentais e também o cálculo de outras duas eficiências quânticas que fornecem informações adicionais sobre o desempenho do dispositivo.

3.1 Introdução

Através da simulação do processo óptico em dispositivos fotovoltaicos orgânicos podemos compreender melhor a absorção luminosa no interior da camada ativa e obter informações importantes para a construção de novos dispositivos. Cálculos feitos no computador, levando um tempo relativamente pequeno, possibilitam a simulação de diversas combinações de espessuras para as camadas do dispositivo que levariam um tempo enorme para serem produzidas em laboratório, sem contar o grande gasto de materiais em sua construção. Dessa forma, simular o processo óptico é fundamental para a contínua melhora dos dispositivos.

Para simular os efeitos relacionados com a interação da radiação eletromagnética com os meios de propagação, utilizaremos o índice de refração complexo dos materiais. A onda eletromagnética, ao passar por um meio material, faz com que os elétrons pertencentes aos átomos do meio oscilem na frequência da onda. Desta forma, a onda sofre um retardo, comparada com sua velocidade no vácuo “ c ”, adquirindo uma velocidade característica neste meio “ u ”. O índice de refração do meio é uma medida dessa mudança de velocidade ($n = c/u$). Além disto, quando a onda eletromagnética é de alta frequência, os elétrons podem ser excitados para estados superiores de energia, absorvendo portanto uma fração da radiação. Desta forma, o índice de refração complexo é definido da forma $\tilde{n} = n + ik$ sendo n o índice de refração e k o índice de absorção.

Nesta dissertação, utilizaremos o método matricial originalmente proposto por Petersson et al.[15] para obtenção do campo elétrico óptico ao longo de sistemas multicamadas, que leva em

conta as reflexões sucessivas da luz nas interfaces entre camadas e as interferências sofridas no processo. Utilizando esse cálculo do campo elétrico óptico, algumas outras grandezas físicas podem ser obtidas.

3.2 Obtenção do campo elétrico óptico

Para obtenção do campo elétrico óptico ao longo do dispositivo fotovoltaico orgânico através do formalismo matricial, o sistema deve ser abordado considerando m camadas planas e paralelas dispostas entre o ambiente semi-infinito e um substrato (0 e $m + 1$, respectivamente) figura 3.1 [15,18]. Devido à camada de vidro ser da ordem de 1 mm, muito maior que o comprimento de onda da luz no visível, a propagação da luz ocorre de forma incoerente. As outras camadas do dispositivo, por serem da ordem de nanômetros, não sofrem esse fenômeno. Dessa forma, é necessário dividir o sistema em duas partes, uma parte considerando apenas o vidro e a outra as camadas de filmes finos. Os cálculos feitos a seguir levam em conta apenas as camadas de filmes finos. Após a obtenção do campo elétrico óptico nas camadas de filmes finos, o vidro será levado em conta como um moderador da luz incidente, apenas refletindo uma parcela da radiação. A absorção do vidro será desprezada devido ao seu baixo índice de absorção na parte visível do espectro eletromagnético em que iremos trabalhar.

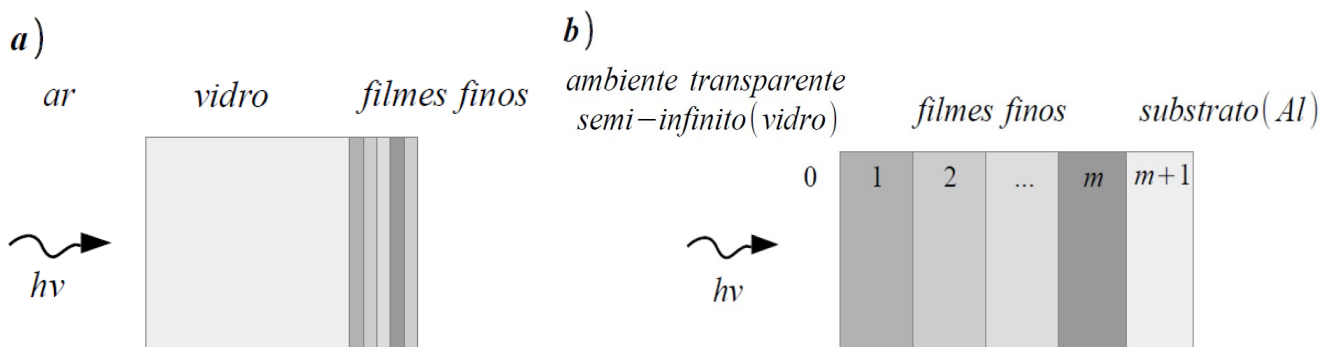


Figura 3.1: Esquema da estrutura multicamadas: a) Sistema real e b) Sistema utilizado para a aplicação do formalismo matricial.

As relações entre a amplitude do campo elétrico incidente (i), refletido (r) e transmitido (t) da onda plana (ainda sem considerar efeitos de polarização) serão determinados em função dos elementos da matriz de espalhamento S :

$$\begin{pmatrix} E_i \\ E_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_t \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.1)$$

Os coeficientes de reflexão e transmissão complexos são escritos da seguinte forma [15]:

$$r = \frac{E_r}{E_i} = \frac{S_{21}}{S_{11}}, \quad (3.2)$$

$$t = \frac{E_t}{E_i} = \frac{1}{S_{11}}. \quad (3.3)$$

A fim de calcular a amplitude do campo elétrico óptico em qualquer local de nosso sistema, consideramos que a luz pode se propaga em duas componentes, uma no sentido x positivo (E^+) e outra no sentido x negativo (E^-). Para uma superfície isotrópica ao longo da direção x , E não depende de y e z (sistema unidimensional). Obtemos então:

$$E(x) = E^+(x) + E^-(x). \quad (3.4)$$

Para relacionar dois pontos próximos, x_1 e x_2 , assumimos linearidade.

$$\begin{pmatrix} E^+ \\ E^- \end{pmatrix}_{x_1} = S \begin{pmatrix} E^+ \\ E^- \end{pmatrix}_{x_2}, \quad (3.5)$$

ou seja,

$$E^+(x_1) = S_{11} E^+(x_2) + S_{12} E^-(x_2), \quad (3.6)$$

$$E^-(x_1) = S_{21} E^+(x_2) + S_{22} E^-(x_2). \quad (3.7)$$

Os pontos próximos, x_1 e x_2 , podem pertencer à mesma camada ou a camadas diferentes. Quando pertencerem à mesma camada os pontos próximos estarão relacionados pela matriz de camada L :

$$\begin{pmatrix} E^+ \\ E^- \end{pmatrix}_{x_1} = L \begin{pmatrix} E^+ \\ E^- \end{pmatrix}_{x_2}. \quad (3.8)$$

Quando os pontos próximos pertencerem a camadas diferentes, ou seja, há uma interface entre esses pontos, estarão relacionados pela matriz de interface I :

$$\begin{pmatrix} E^+ \\ E^- \end{pmatrix}_{x_1} = I \begin{pmatrix} E^+ \\ E^- \end{pmatrix}_{x_2}. \quad (3.9)$$

Para cada camada j ($j = 1, 2, \dots, m$) com espessura d_j , teremos uma matriz de camada L_j e para cada interface entre camadas teremos uma matriz de interface I_{jk} ($k = j+1$). Utilizando as matrizes de camada e de interface, podemos calcular a matriz de espalhamento do sistema, relacionando o campo elétrico vindo do ambiente com sua propagação no dispositivo, ou:

$$S = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} = I_{01} L_1 I_{12} L_2 I_{23} L_3 \dots L_m I_{m(m+1)}, \quad (3.10)$$

$$S = \left(\prod_{v=1}^m I_{(v-1)v} L_v \right) I_{m(m+1)}. \quad (3.11)$$

Podemos escrever os elementos de matriz I_{jk} da matriz de camada I em termos dos coeficientes de reflexão e transmissão (equação 3.2 e 3.3). Considerando que a luz se propaga da esquerda pra direita $E_k^- = 0$ temos:

$$\begin{pmatrix} E^+ \\ E^- \end{pmatrix}_j = \begin{pmatrix} I_{11} & I_{12} \\ I_{21} & I_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E^+ \\ 0 \end{pmatrix}_k, \quad (3.12)$$

isolando os elementos de matriz na equação 3.12 obtemos o seu valor em função dos coeficientes de reflexão e transmissão da seguinte forma:

$$I_{jk} = \frac{1}{t_{jk}} \begin{pmatrix} 1 & r_{jk} \\ r_{jk} & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.13)$$

Quando a luz incidente possui seu campo elétrico perpendicular ao plano de incidência (polarização s ou ondas TE “*Transverse Electric*”) os coeficientes de reflexão e transmissão complexos de Fresnel [15] serão dados por:

$$r_{jk} = \frac{q_j - q_k}{q_j + q_k}, \quad (3.14)$$

$$t_{jk} = \frac{2q_j}{q_j + q_k}, \quad (3.15)$$

onde

$$q_j = \tilde{n}_j \cos \phi_j, \quad (3.16)$$

sendo que ϕ_j é o ângulo de refração da camada j e $\tilde{n}_j = n_j + ik_j$ o índice de refração complexo que está diretamente relacionado com o comprimento de onda (energia) da luz incidente.

Para luz incidente com o campo elétrico paralelo ao plano de incidência (polarização p ou ondas TM “*Transverse Magnetic*”) teremos:

$$r_{jk} = \frac{\tilde{n}_k^2 q_j - \tilde{n}_j^2 q_k}{\tilde{n}_k^2 q_j + \tilde{n}_j^2 q_k}, \quad (3.17)$$

$$t_{jk} = \frac{2 \tilde{n}_j \tilde{n}_k q_j}{\tilde{n}_k^2 q_j + \tilde{n}_j^2 q_k}. \quad (3.18)$$

Podemos calcular as mudanças de fase (β_j) que a onda eletromagnética sofre ao atravessar uma camada j da seguinte maneira:

$$\beta_j = \frac{2\pi d_j}{\lambda} \tilde{n}_j \cos \phi_j = \xi_j d_j, \quad (3.19)$$

onde,

$$\xi_j = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n}_j \cos \phi_j. \quad (3.20)$$

Assim, temos que $E_{d_j=0}^+ = e^{-i\xi_j d_j} E_{d_j}^+$ e $E_{d_j=0}^- = e^{i\xi_j d_j} E_{d_j}^-$, o que nos proporciona a matriz de fase:

$$L_j = \begin{pmatrix} e^{-i\xi_j d_j} & 0 \\ 0 & e^{i\xi_j d_j} \end{pmatrix}. \quad (3.21)$$

Agora com L_j e I_{jk} conhecidos, poderemos calcular o campo elétrico óptico em uma camada genérica j . Para efetuarmos os cálculos, temos que dividir o sistema em uma parte antes da camada j (S'_j) e outra depois da camada j (S''_j), como pode ser visto na figura 3.2. Portanto:

$$S = S'_j L_j S''_j. \quad (3.22)$$

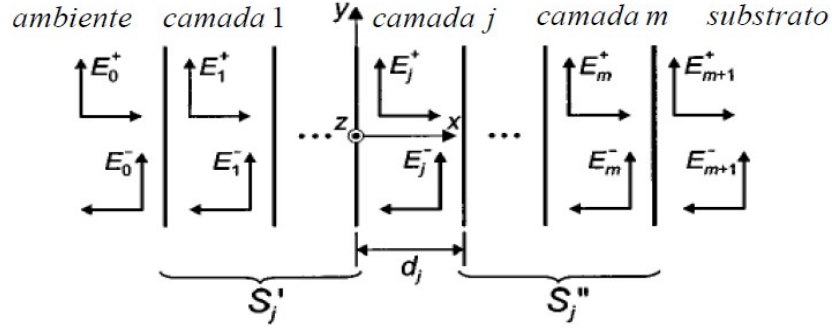


Figura 3.2: Esquema da estrutura multicamadas óticas com o sistema dividido numa parte antes da camada j e outra depois da camada j (imagem adaptada de [15]).

O sistema do lado esquerdo da camada j (figura 3.2) é definido da forma:

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = S'_j \begin{pmatrix} E_j'^+ \\ E_j'^- \end{pmatrix}, \quad (3.23)$$

$$S'_j = \begin{pmatrix} S'_{j11} & S'_{j12} \\ S'_{j21} & S'_{j22} \end{pmatrix} = \left(\prod_{v=1}^{j-1} I_{(v-1)v} L_v \right) I_{(j-1)j}, \quad (3.24)$$

onde $E_j'^+$ e $E_j'^-$ referem-se ao limite esquerdo $(j-1)j$ da camada j e

$$\begin{pmatrix} E_j''^+ \\ E_j''^- \end{pmatrix} = S''_j \begin{pmatrix} E_{m+1}^+ \\ E_{m+1}^- \end{pmatrix}, \quad (3.25)$$

$$S''_j = \begin{pmatrix} S''_{j11} & S''_{j12} \\ S''_{j21} & S''_{j22} \end{pmatrix} = \left(\prod_{v=j+1}^m I_{(v-1)v} L_v \right) I_{m(m+1)}, \quad (3.26)$$

onde $E_j''^+$ e $E_j''^-$ referem-se ao limite direito $j(j+1)$ da camada j . Também é possível definir os coeficientes de reflexão e transmissão considerando os elementos de matriz dos sistemas parciais para a camada j da forma:

$$r'_j = \frac{S'_{j21}}{S'_{j11}}, \quad (3.27)$$

$$t'_j = \frac{1}{S'_{j11}}, \quad (3.28)$$

$$r''_j = \frac{S''_{21}}{S''_{j11}}, \quad (3.29)$$

$$t_j'' = \frac{1}{S'_{j11}}. \quad (3.30)$$

Será necessário a introdução de dois coeficientes que relacionam a camada j e a luz incidente:

$$t_j^+ = \frac{E_j^+}{E_0^+}, \quad (3.31)$$

$$t_j^- = \frac{E_j^-}{E_0^+}. \quad (3.32)$$

Poderemos derivar algumas expressões relacionando esses coeficientes. Para o sistema antes da camada j (equação 3.23) podemos obter:

$$E_0^+ = S'_{j11} E_j'^+ + S'_{j12} E_j'^-. \quad (3.33)$$

Utilizando a matriz de fase da camada j que divide os dois sistemas, temos:

$$\begin{pmatrix} E_j'^+ \\ E_j'^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\xi_j d_j} & 0 \\ 0 & e^{i\xi_j d_j} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_j''^+ \\ E_j''^- \end{pmatrix}, \quad (3.34)$$

e utilizando a relação obtida anteriormente da equação 3.2,

$$r_j'' = \frac{E_j''^-}{E_j''^+}, \quad (3.35)$$

obtemos uma equação que relaciona r_j'' com r_j' :

$$r_j'' = \frac{E_j'^- e^{-i\xi_j d_j}}{E_j'^+ e^{i\xi_j d_j}} = \frac{1}{r_j'} e^{-2i\xi_j d_j}. \quad (3.36)$$

Agora iremos dividir a equação 3.32 por $E_j'^+$ e encontrar t_j^+ :

$$t_j^+ = \frac{1}{S'_{j11} + S'_{j12} r_j'} = \frac{1}{S'_{j11} + S'_{j12} r_j'' e^{2i\xi_j d_j}}. \quad (3.37)$$

Dividindo a equação 3.33 por $E_j'^-$ conseguimos relacionar t_j^- com t_j^+ :

$$t_j^- = t_j^+ r_j'' e^{2i\xi_j d_j}. \quad (3.38)$$

O campo elétrico em uma camada j dado por:

$$E_j(x) = E_j^+(x) + E_j^-(x), \quad (3.39)$$

pode ser reescrito utilizando as equações 3.31, 3.32 e 3.38, em termos da onda plana incidente E_0^+ , a uma distância x ($0 \leq x \leq d_j$) da interface $(j-1)j$:

$$E_j(x) = t_j^+ e^{i\xi_j x} E_0^+ + t_j^- e^{-i\xi_j x} E_0^+, \quad (3.40)$$

$$E_j(x) = t_j^+ (e^{i\xi_j x} + r_j'' e^{i\xi_j(2d_j-x)}) E_0^+. \quad (3.41)$$

A equação 3.41 pode ser escrita em termos dos elementos de matriz de S_j' e S_j'' , substituindo o valor de t_j^+ da equação 3.37 e r_j'' da equação 3.28, o que resulta em:

$$E_j(x) = \frac{S_{j11}'' e^{-i\xi_j(d_j-x)} + S_{j21}'' e^{i\xi_j(d_j-x)}}{S_{j11}' S_{j11}'' e^{i\xi_j x} + S_{j12}' S_{j21}'' e^{i\xi_j x}} E_0^+. \quad (3.42)$$

A partir dessa equação podemos calcular o campo elétrico óptico ao longo de qualquer camada dentro do dispositivo. Como ele é função da luz incidente E_0^+ , iremos obtê-la através do vetor de Poynting médio no tempo para ondas planares, dado por:

$$\langle S \rangle = \frac{\epsilon c n}{2} |E_0^+|^2, \quad (3.43)$$

assumindo incidência proveniente do ar $\epsilon = \epsilon_0$ e $n=1$. O vetor de Poynting médio no tempo $\langle S \rangle$ é também chamado de irradiância ou intensidade luminosa I_0 , dada em W/m², dessa forma temos:

$$|E_0^+|^2 = \frac{2 \langle S \rangle}{\epsilon_0 c} = \frac{2 I_0}{\epsilon_0 c}. \quad (3.44)$$

Entretanto, não é essa a quantidade de luz que chegará nas camadas de filmes finos. A luz que chega nas camadas de filmes finos, como dito no começo da explicação do método, é moderada pela camada de vidro, devido a reflexão que ocorre na interface ar/vidro e pelas múltiplas reflexões que ocorrem na interface vidro/ar após a luz voltar dos filmes finos (a absorção da camada de vidro não é considerada devido ao seu baixo índice de absorção na parte visível do espectro eletromagnético em que iremos trabalhar). Esse efeito pode ser visualizado através da figura 3.3.

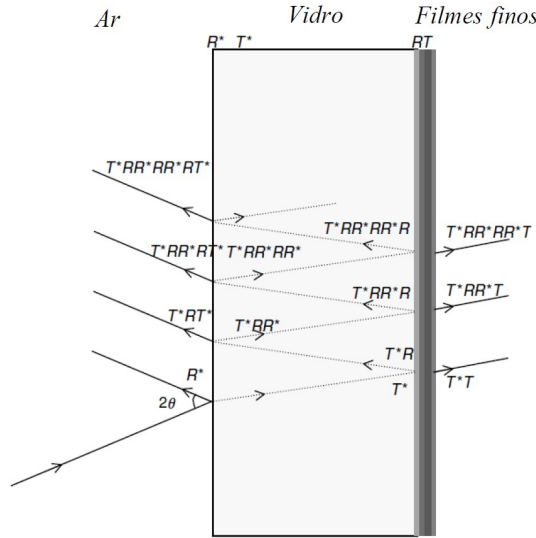


Figura 3.3: Esquema das reflexões e transmissões sucessivas no dispositivo. O asterisco (*) representa as quantidades referentes ao vidro e sem asterisco aos filmes finos. No nosso caso a transmissão nos filmes finos $T=0$. O ângulo de incidência é θ . Utilizaremos incidência normal em nossos cálculos (imagem adaptada de [18]).

Para tratar esse sistema, temos que encontrar a fração de luz que é refletida pelo vidro e a fração de luz que é refletida pelos filmes finos. Para encontrar a fração de luz refletida na interface ar/vidro, utilizaremos a equação da reflectância R_{ij} à incidência normal [29] para luz indo da camada i para j :

$$R_{ar/vidro} = \frac{(n_{vidro} - n_{ar})^2 + (k_{vidro} + k_{ar})^2}{(n_{vidro} + n_{ar})^2 + (k_{vidro} + k_{ar})^2} \quad (3.45)$$

A fração de luz refletida pelas camadas de filmes finos R_{ff} pode ser obtida através do método matricial utilizando a equação 3.2 da forma:

$$R_{ff} = |r|^2 \quad (3.46)$$

Utilizando o método de adicionar quantidades de energia [18] (Apêndice A), obtemos a quantidade de luz que chega nas camadas de filmes finos da forma:

$$|E_0^+|^2 = \frac{2(1 - R_{ar/vidro})I_0}{\epsilon_0 c n_{vidro} (1 - R_{ff} R_{ar/vidro})} \quad (3.47)$$

Este resultado deve ser utilizado na equação 3.42 para obter o campo elétrico óptico ao longo de qualquer camada dentro do dispositivo.

3.3 Obtenção da absorção luminosa

Vimos no capítulo 2 que a dissipação de energia luminosa está diretamente relacionada com o campo elétrico óptico em um ponto x no material pela equação 2.2. Utilizando a equação 3.42, que calcula o campo elétrico em um ponto x de uma determinada camada j , obtemos:

$$Q_j(x) = \frac{2\pi c \epsilon_0 k_j n_j |E_j(x)|^2}{\lambda} \quad (3.48)$$

A absorção de uma dada camada j do dispositivo com espessura d_j pode ser então calculada utilizando $Q_j(x)$ da seguinte forma:

$$A_j = \frac{1}{I_0(\lambda)} \int^{d_j} Q_j(x) dx, \quad (3.49)$$

onde $I_0(\lambda)$ é a intensidade da luz provinda do ar, para um determinado comprimento de onda λ [18]. A_j é a fração de luz que uma determinada camada absorve da luz incidente. Para o caso em que quisermos encontrar a absorção de uma parte da camada j , podemos substituir a espessura d_j pelo valor desejado na equação 3.49 [36].

3.4 Obtenção da eficiência quântica externa (EQE)

A teoria utilizada para simular a eficiência quântica externa é válida apenas para dispositivos de heterojunção em bicamada. Essa restrição é imposta pela equação da difusão dos éxcitons que será utilizada. Para que a equação da difusão possa ser aplicada, a região interfacial

doador/aceitador de elétrons deve ser bem definida e no caso da heterojunção de volume essa região está diluída dentro do material. O resultado teórico de eficiência quântica externa, que será obtido através da equação da difusão, é ajustado ao resultado experimental através do comprimento de difusão dos éxcitons, que é um parâmetro de entrada para resolver a equação da difusão. A equação da difusão [39] que descreve a difusão dos éxcitons é dada por:

$$\frac{dn}{dt} = D \left(\frac{d^2 n}{dx^2} \right) - \frac{n}{\tau} + \frac{\theta_1}{h\nu} Q_j(x), \quad (3.50)$$

onde n é a densidade de éxcitons, D é a constante de difusão ($D=l^2/\tau$), τ é o tempo de vida médio do éxciton, θ_1 é a eficiência quântica na geração dos éxcitons (assumimos que cada fóton gera um éxciton $\theta_1=1$ [15]) e $h\nu$ é a energia dos fótons incidentes. Nesta equação, o primeiro termo da direita representa o movimento dos éxcitons por difusão, o segundo é o termo de recombinação e o terceiro termo representa a geração dos éxcitons (fotogeração). No estado estacionário [15, 39] a equação da difusão é independente do tempo e pode ser escrita da forma:

$$\frac{d^2 n}{dx^2} = \beta^2 n(x) - \frac{\theta_1}{D h \nu} Q_j(x), \quad (3.51)$$

onde,

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{D\tau}} = \frac{1}{l}. \quad (3.52)$$

Em nossos cálculos, assumimos que os éxcitons que contribuem para a fotocorrente são formados apenas nas proximidades das interfaces polímero/fulereno e fulereno/cátodo como está ilustrado na figura 3.4. Portanto, utilizamos uma equação da difusão no estado estacionário para a camada de polímero e outra para a camada de fulereno. Também assumimos que os éxcitons apresentam um comprimento de difusão característico quando são formados na camada de polímero (l_p) e outro na camada de fulereno (l_f), e que o comprimento de difusão não depende do comprimento de onda da luz incidente.

Para obter a densidade de éxcitons $n(x)$, resolvemos a equação da difusão no estado estacionário numericamente usando $Q_j(x)$ derivado do $|E_j(x)|^2$ (equação 3.48) nas camadas de polímero e fulereno, e com a condição de contorno de que os éxcitons irão recombinar ou dissociar nas interfaces, ou seja, $n=0$ nas interfaces das camadas em que $x=0$ e $x=d$. Com a

densidade de éxcitons obtida numericamente, podemos calcular a densidade de corrente de éxcitons de curto-circuito J_{Exc} . Para interfaces em que $x=0$ temos:

$$J_{Exc} = D \frac{dn}{dx} \Big|_{x=0}, \quad (3.53)$$

e nas interfaces em que $x=d$ temos:

$$J_{Exc} = D \frac{dn}{dx} \Big|_{x=d}. \quad (3.54)$$

Para o polímero calcula-se J_{Exc} apenas em $x=d$, porque no polímero há apenas uma superfície de dissociação, como pode ser visto na figura 3.4. Para o fulereno temos que calcular o J_{Exc} para $x=0$ e $x=d$, porque no fulereno há duas superfícies de dissociação (figura 3.4).

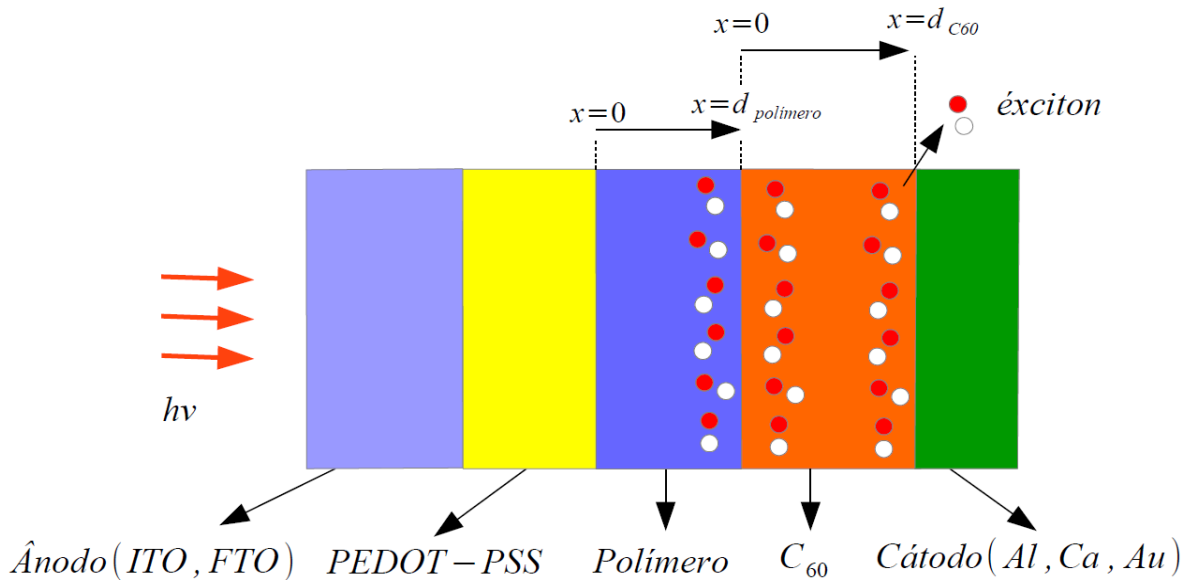


Figura 3.4: Esquema da formação dos éxcitons nas interfaces onde serão dissociados. É importante lembrar que os éxcitons são formados em toda a camada de polímero e fulereno (na figura o fulereno está representado pelo C_{60}), mas são dissociados apenas nas interfaces mostradas no desenho.

Somando os três resultados obtemos a densidade de corrente total de éxcitons que está relacionada com a densidade de corrente de curto-circuito (fotocorrente) da forma:

$$J_{sc} = q \theta_2 J_{Exc total}, \quad (3.55)$$

onde q é a carga elementar e θ_2 é a eficiência na dissociação dos éxcitons nas interfaces

(consideramos que $\theta_2=1$ pelo alto poder de dissociação nessas interfaces [15]).

Agora podemos calcular a eficiência quântica externa $EQE(\%)$ como visto no capítulo 2 (equação 2.9),

$$EQE(\%)=1240 \times \frac{J_{sc}}{\lambda I_{\lambda}}, \quad (3.56)$$

e ajustar o resultado calculado com o experimental através do comprimento de difusão dos éxcitons da camada de polímero (l_p) e da camada de fulereno (l_f).

Nesse modelo as propriedades elétricas do dispositivo não são levadas em conta. Isto quer dizer que assumimos que todas as cargas livres geradas contribuem para a densidade de corrente de curto-circuito [15]. Efeitos de recombinação no transporte das cargas até os eletrodos e de resistência elétrica não são considerados diretamente, dessa forma, com o ajuste do resultado teórico com o experimental as perdas envolvidas no processo serão refletidas no comprimento de difusão dos éxcitons, que é o único parâmetro livre de ajuste do método.

3.5 Obtenção da eficiência quântica interna (IQE)

A eficiência quântica interna é obtida considerando apenas os fótons que são realmente absorvidos pelo dispositivo, ou seja, desconsiderando os fótons que são refletidos [39]. A obtenção da quantidade de fótons absorvidos em todas as camadas do dispositivo se dá através da soma da absorção de cada camada, obtida da equação 3.49. Portanto, a eficiência quântica interna é dada por:

$$IQE(\%)=\frac{EQE(\%)}{A}, \quad (3.57)$$

onde A é a absorção do dispositivo. Temos que $IQE(\%) \geq EQE(\%)$ pelo fato de termos sempre $A \leq 1$. Outra grandeza importante que pode ser obtida é a eficiência quântica dos éxcitons formados que geram carga ou “quantum efficiency of exciton-to-charge generation”, que considera apenas a fração de luz absorvida na camada ativa do dispositivo [39].

$$QEC(\%)=\frac{EQE(\%)}{A_{ativa}} \quad (3.58)$$

onde A_{ativa} é a fração da luz absorvida na camada ativa, onde os éxcitons são gerados e

dissociados. No caso ideal em que QEC for 100%, todos os fótons absorvidos na camada ativa estão contribuindo para a fotocorrente do dispositivo. Temos que $QEC(\%) \geq IQE(\%) \geq EQE(\%)$ pelo fato de $A_{ativa} \leq A \leq 1$.

Capítulo 4

Resultados das Simulações em Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos em Estrutura Heterojunção em Bicamada

Neste capítulo os resultados obtidos através da simulação do processo óptico serão comparados com resultados experimentais em dispositivos bicamadas, construídos e caracterizados no DiNE. Foram feitas medidas de espessura das camadas, $EQE(\%)$ e de curva característica $J \times V$ que serão utilizados nesse capítulo. Os resultados obtidos experimentalmente nos foram fornecidos para comparação com os resultados das simulações.

4.1 Dispositivos bicamada P*SiF*-DBT/*C*₆₀

Utilizaremos a teoria exposta no capítulo 3 para simular o processo óptico em dispositivos fotovoltaicos orgânicos em estrutura heterojunção em bicamada. O primeiro passo do processo é obter os índices de refração complexos de todos os materiais utilizados no dispositivo. Como ânodo utilizou-se o óxido de estanho e índio ITO “*Indium Tin Oxide*” e como cátodo o alumínio. O índice de refração desses dois materiais foi obtido do site de uma empresa chamada Filmetrix [40], que possui um acervo muito grande de medidas ópticas para vários materiais, figura 4.1.

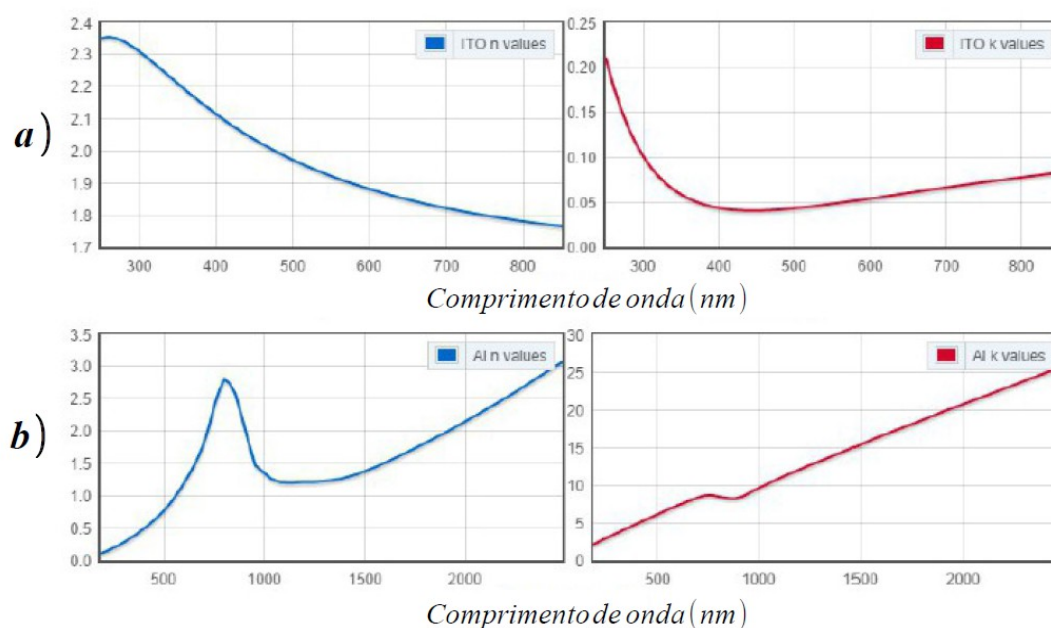


Figura 4.1: a) Índice de refração complexo do ITO b) Índice de refração complexo do alumínio (imagens adaptadas da referência [40]).

Para melhorar a eficiência na injeção e coleta de elétrons e buracos foi utilizado o polietilenodioxítiofeno dopado com sulfato de poliestireno (PEDOT-PPS) em cima do ITO, seu índice de refração foi obtido da referência [41], figura 4.2.

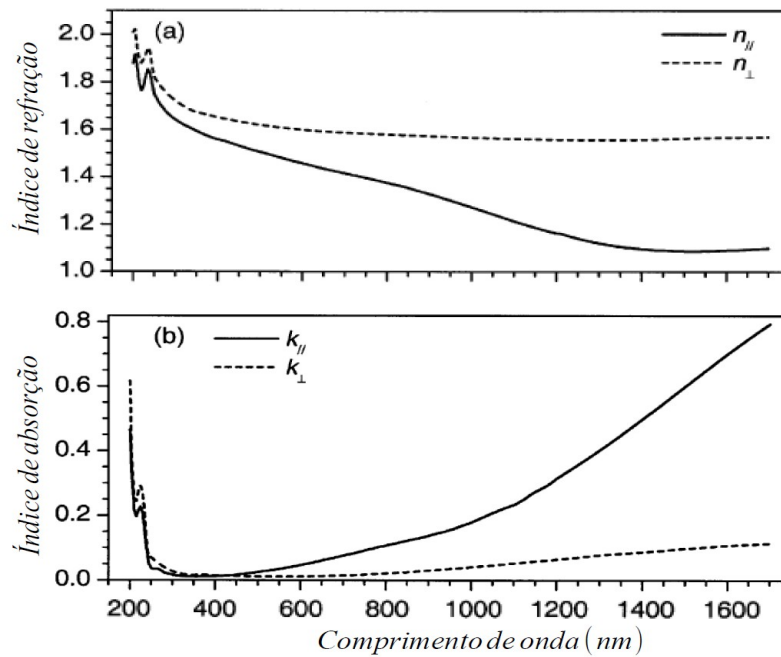


Figura 4.2: Índice de refração complexo do PEDOT-PPS. n_{\perp} e k_{\perp} para luz incidente com o campo elétrico perpendicular ao plano de incidência (polarização s ou ondas TE). $n_{||}$ e $k_{||}$ para luz incidente com o campo elétrico paralelo ao plano de incidência (polarização p ou ondas TM). Em nossos cálculos utilizaremos o índice de refração complexo para o caso de ondas com o campo elétrico perpendicular ao plano de incidência (imagens adaptadas da referência [41]).

Na camada ativa foram utilizados como doador o copolímero poly[2,7-(9,9-bis(2-ethylhexyl)-dibenzosilole)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole (PSiF-DBT) e como aceitador de elétrons o C_{60} , respectivamente. Quando utilizado em células solares na estrutura heterojunção de volume, o PSiF-DBT (cuja a estrutura química pode ser vista na figura 4.3) apresentou uma eficiência de conversão de potência de $\eta=5,4\%$ [42].

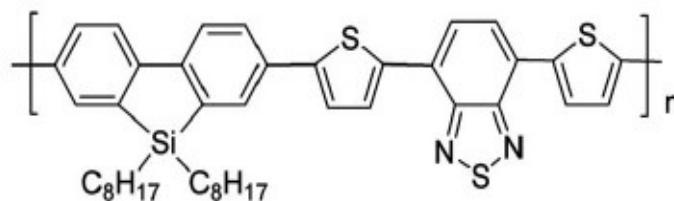


Figura 4.3: Estrutura química do poly[2,7-(9,9-bis(2-ethylhexyl)-dibenzosilole)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole (PSiF-DBT) (imagem adaptada da referência [42]).

Como uma gentileza pelo fato do Departamento de Física estar num processo de aquisição de um elipsômetro, equipamento que efetua medidas de índice de refração complexo, a empresa HORIBA realizou a medida do índice de refração complexo do PSiF-DBT a partir de amostra fornecida pelo DiNE (figura 4.4). Isso proporciona em nossas simulações resultados mais próximos dos experimentais, devido ao fato de que podem existir pequenas variações na estrutura de certos materiais utilizados, dependendo do lote em que são comprados da empresa fornecedora. O método de deposição do material também pode influenciar sua estrutura e conseqüentemente o índice de refração. O índice de refração complexo do C₆₀ não foi possível ser obtido através de amostras do DiNE, foi obtido da referência [15] (figura 4.5).

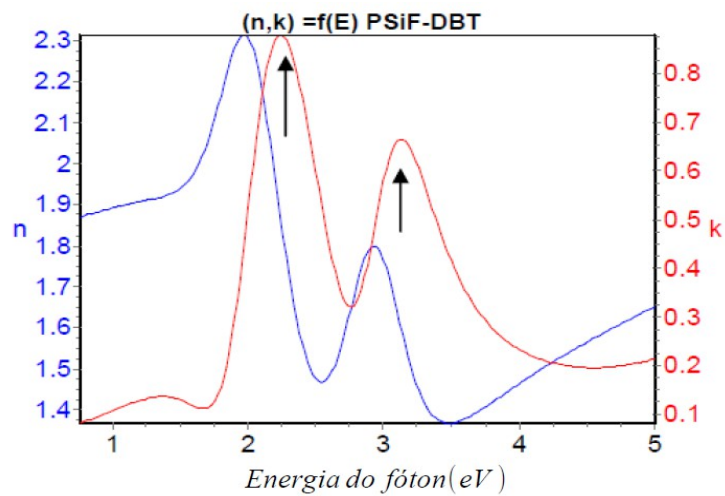


Figura 4.4: Índice de refração complexo do PSiF-DBT (o índice de refração complexo foi medido por elipsometria pela empresa HORIBA).

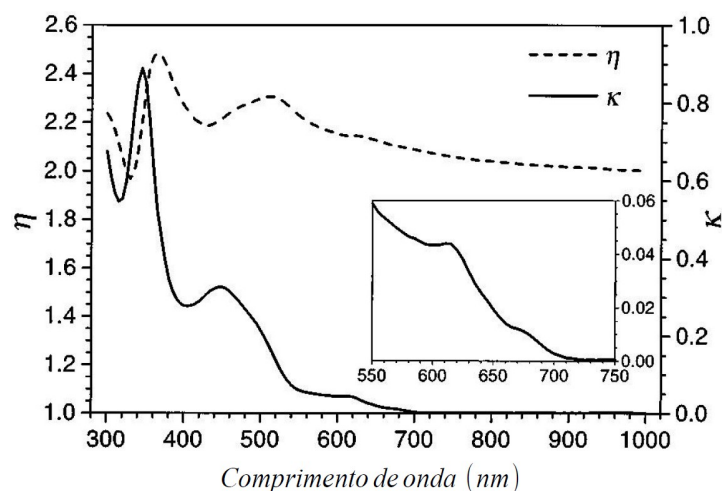


Figura 4.5: Índice de refração complexo do C₆₀ (imagens adaptadas da referência [15]).

O DiNE nos forneceu medidas de $EQE(\%)$ (serão expostas na próxima sessão) para dois

dispositivos confeccionados na estrutura vidro(1mm)/ITO(120nm)/PEDOT-PSS(40nm)/PSiF-DBT(22nm)/ C₆₀(34nm)/Al(70nm). Em um dos dispositivos, antes da deposição do C₆₀ sobre o PSiF-DBT, foi feito um tratamento térmico do filme polimérico a uma temperatura de 100°C. O tratamento térmico é efetuado a fim de alterar algumas propriedades do filme polimérico como a rugosidade, mobilidade dos portadores de carga e absorção que podem resultar em alguma melhora na eficiência do dispositivo [43]. Caso a absorção seja alterada também teremos uma alteração no índice de refração complexo do material. Foram feitas medidas de absorção para o PSiF-DBT com e sem o tratamento térmico para verificar se esse procedimento efetuou alguma alteração. Constatou-se que não houve alterações significativas na absorção [44]. Dessa forma, utilizamos o mesmo índices de refração complexos para simular o processo óptico para os dois dispositivos. A rugosidade do filme de PSiF-DBT sofreu um grande aumento com o tratamento térmico e a mobilidade dos portadores de carga sofreu um pequeno aumento [44]. A rugosidade e a mobilidade dos portadores de carga são parâmetros que não são considerados diretamente nas simulações, dessa forma, podem exercer influência no comprimento de difusão dos éxcitons que é o parâmetro utilizado para ajustar o resultado teórico de eficiência quântica externa com o resultado experimental.

Nossos cálculos foram feitos na faixa de luz visível (400nm e 700nm), uma parte do espectro interessante para dispositivos fotovoltaicos pelo fato da radiação solar ser mais intensa nessa faixa de comprimento de onda (figura 1.1).

4.1.1 Relação entre o comprimento de difusão dos éxcitons utilizado nas simulações e o tratamento térmico

A maneira de como é feito o cálculo teórico da eficiência quântica externa $EQE(\%)$ foi apresentada no capítulo anterior. Esse método abrange solução da equação da difusão no estado estacionário (equação 3.51), onde os comprimentos de difusão dos éxcitons (l_p e l_f) são parâmetros de ajuste ao resultado experimental. Iremos aplicar o método com as medidas de $EQE(\%)$ fornecidas pelo DiNE para os dois dispositivos bicamada PSiF-DBT/C₆₀ com e sem tratamento térmico.

Para maior confiabilidade do ajuste recomenda-se que o mesmo seja feito utilizando duas ou mais curvas experimentais de $EQE(\%)$ feitas com as espessuras dos filmes da camada ativa diferentes [15]. Não foi possível efetuarmos esse procedimento pelo fato de que não foi feita uma

segunda medida de $EQE(\%)$ para um outro dispositivo com espessuras dos materiais da camada ativa diferentes.

Passaremos agora a discutir a aplicação do modelo descrito no capítulo 3 para ajustar os dados de $EQE(\%)$ do dispositivo PSiF-DBT/C₆₀.

Para o caso do dispositivo sem tratamento térmico, o melhor resultado de ajuste obtido (figura 4.6 a) foi com o comprimento de difusão $l_p=5\text{nm}$ para o PSiF-DBT e $l_f=20\text{nm}$ para o C₆₀. Os resultados de comprimento de difusão obtidos estão na faixa esperada e de acordo com outros trabalhos que utilizaram esse mesmo método em outros materiais [15,45-47].

Como visto no capítulo anterior, a fotocorrente (equação 3.55) que entra no cálculo teórico de $EQE(\%)$ é obtida da soma de três fotocorrentes produzidas em duas interfaces, conforme o esquema na figura 3.4. A fotocorrente é gerada pela contribuição do PSiF-DBT na interface PSiF-DBT/C₆₀, pelo C₆₀ na interface PSiF-DBT/C₆₀ e na interface C₆₀/Al. Dessa forma, o $EQE(\%)$ total é obtido através da soma dessas três contribuições, como pode ser visto na figura 4.6 a).

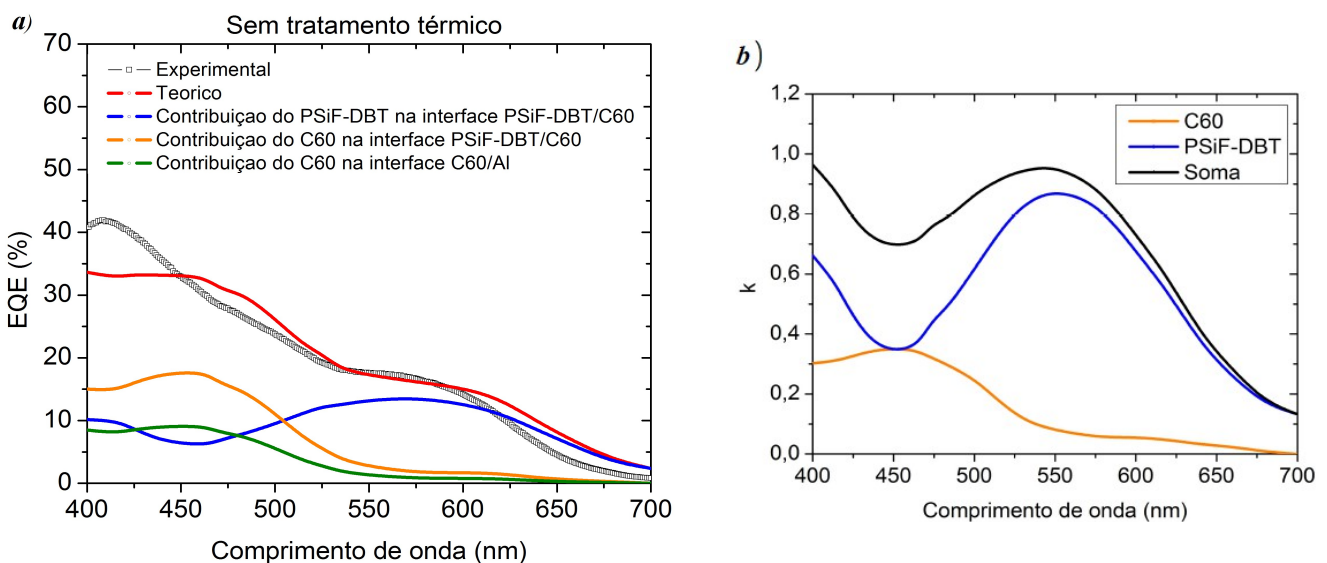


Figura 4.6: **a)** Eficiência quântica externa obtida experimentalmente e o ajuste teórico utilizando o comprimento de difusão dos éxcitons para o PSiF-DBT de 3.5nm e do C₆₀ de 16nm para o dispositivo sem tratamento térmico contendo vidro(1mm)/ ITO(120nm)/PEDOT-PSS(40nm)/PSiF-DBT(22nm)/C₆₀ (34 nm) /Al(70nm). **b)** Índices de absorção k do PSiF-DBT(azul), C₆₀(laranja) e a soma dos dois (preto).

Através da figura 4.6 a) podemos ver que o resultado teórico ficou mais próximo do experimental a partir de 525nm, justamente a faixa onde ocorre a maior contribuição do copolímero.

As diferenças para comprimentos de onda menores, onde o C₆₀ exerce maior influência por absorver mais do que em comprimentos de ondas maiores (figura 4.6 b), provavelmente surgiu pelo fato do índice de refração utilizado para ele não ter sido obtido de uma amostra de C₆₀ fornecida pelo DiNE, como foi feito para o PSiF-DBT.

Da figura 4.6 b) podemos ver que, apesar do PSiF-DBT possuir uma absorção muito maior que o C₆₀, a maior contribuição no *EQE*(%) do dispositivo vem do fulereno, aproximadamente 63%. Isso indica que uma quantidade pequena da luz absorvida na camada de PSiF-DBT está sendo efetivamente aproveitada para a geração da fotocorrente. O copolímero está atuando como um filtro de luz pois possui a espessura de 22nm e o comprimento de difusão dos éxcitons obtido do ajuste teórico $l_p=5\text{nm}$, fazendo com que poucos éxcitons consigam chegar na interface para serem dissociados. Portanto, a principal atuação do copolímero é apenas contribuir na heterojunção onde são dissociados os éxcitons gerados na camada de C₆₀. Para este dispositivo, através da curva característica $J \times V$, obteve-se a densidade de corrente de curto-circuito $J_{sc} = 5,55 \text{ mA/cm}^2$ e a eficiência de conversão de potência $\eta=2,03 \%$.

A curva de *EQE*(%) do dispositivo com tratamento térmico à 100°C do PSiF-DBT (figura 4.7), sofreu um aumento em torno de 41% comparado com a curva de *EQE*(%) do dispositivo sem tratamento térmico.

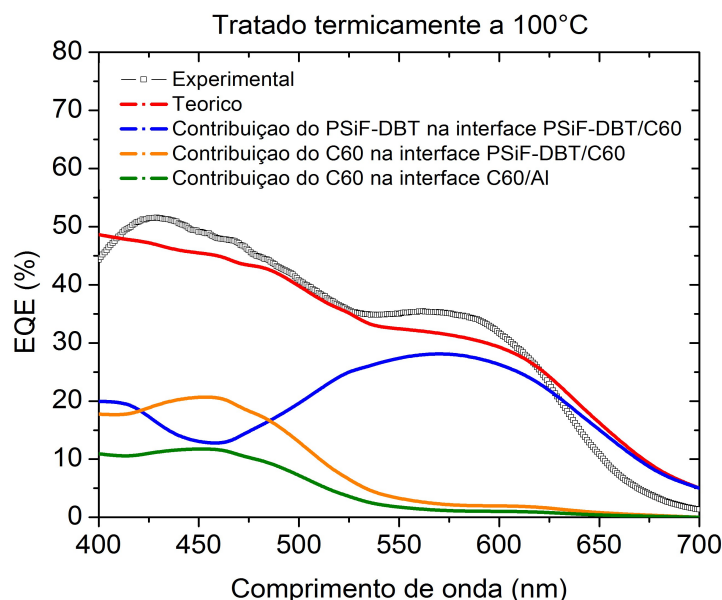


Figura 4.7: Eficiência quântica externa obtida experimentalmente e o ajuste teórico utilizando o comprimento de difusão dos éxcitons para o PSiF-DBT de 18nm e do C₆₀ de 34nm para o dispositivo tratado termicamente a 100°C contendo vidro(1mm)/ ITO(120nm)/PEDOT-PSS(40nm)/PSiF-DBT(22 nm)/C₆₀ (34nm)/Al(70nm).

A densidade de corrente de curto-circuito ($J_{sc} = 10,64 \text{ mA/cm}^2$) e a eficiência de conversão de potência ($\eta = 3,99 \%$) desse dispositivo também aumentaram. O melhor resultado de ajuste teórico obtido para a curva de $EQE(\%)$ (figura 4.7) foi com o comprimento de difusão dos éxcitons $l_p = 18 \text{ nm}$ para o PSiF-DBT e $l_f = 34 \text{ nm}$ para o C₆₀. Comparando as figuras 4.7 a) e 4.8 vemos um aumento expressivo na contribuição do PSiF-DBT para o $EQE(\%)$ total do dispositivo. Portanto, o tratamento térmico fez com que a luz absorvida na camada de PSiF-DBT fosse melhor aproveitada para a geração da fotocorrente, ou seja, houve uma diminuição na recombinação dos éxcitons nessa camada.

Como visto no capítulo anterior, os aspectos físicos envolvidos no processo desde a geração dos éxcitons até a coleta das cargas que não são considerados no modelo teórico serão refletidos no comprimento de difusão dos éxcitons que é o parâmetro de ajuste utilizado. Comparando os resultados de comprimento de difusão dos éxcitons do dispositivo sem tratamento térmico na camada de PSiF-DBT ($l_p = 5 \text{ nm}$ e $l_f = 20 \text{ nm}$) com o dispositivo tratado termicamente à 100°C ($l_p = 18 \text{ nm}$ e $l_f = 34 \text{ nm}$), vemos um aumento considerável de 13 nm em l_p (indicando algum efeito do tratamento térmico na camada de PSiF-DBT) e um aumento de 14 nm em l_f (uma consequência indireta do tratamento térmico na camada de PSiF-DBT). Portanto, o tratamento térmico no PSiF-DBT provocou algumas mudanças no dispositivo que refletiram no aumento do comprimento de difusão dos éxcitons utilizado no ajuste dos dados experimentais.

O tratamento térmico do filme de PSiF-DBT como dito anteriormente dos resultados experimentais [44], proporcionou um pequeno aumento na mobilidade dos portadores de carga, o que pode proporcionar um pequeno aumento do comprimento de difusão dos éxcitons no filme. Entretanto, o aumento considerável de 13 nm do comprimento de difusão dos éxcitons no filme de PSiF-DBT pode ser explicado de outra forma. Outro efeito do tratamento térmico foi o grande aumento da rugosidade do filme de PSiF-DBT [44]. Essa maior rugosidade faz com que a superfície de contato entre o PSiF-DBT e o C₆₀ aumente após a deposição do C₆₀. Com esse aumento na área de contato, mais pares elétron-buraco são dissociados, aumentando significativamente o número de portadores de carga, resultado em um aumento na fotocorrente, e consequentemente no $EQE(\%)$. Todos esses fatores diminuíram a recombinação dos éxcitons. Portanto o pequeno aumento na mobilidade dos portadores de carga no filme de PSiF-DBT e o grande aumento na rugosidade do filme foram interpretados através do modelo teórico como um aumento do comprimento de difusão dos éxcitons. Markov et al. [48] sugeriram, comparando medidas do comprimento de difusão dos éxcitons em polímeros por fotoluminescência com resultados obtidos através do modelo teórico,

que a rugosidade do filme pode distorcer para maiores valores os resultados obtidos teoricamente (onde a rugosidade não é considerada). Para o PSiF-DBT ainda não se tem notícias na literatura de medidas de comprimento de difusão dos éxcitons por fotoluminescência para compararmos com nossos resultados. Um esquema ilustrativo do modelo e do sistema real pode ser visto na figura 4.8.

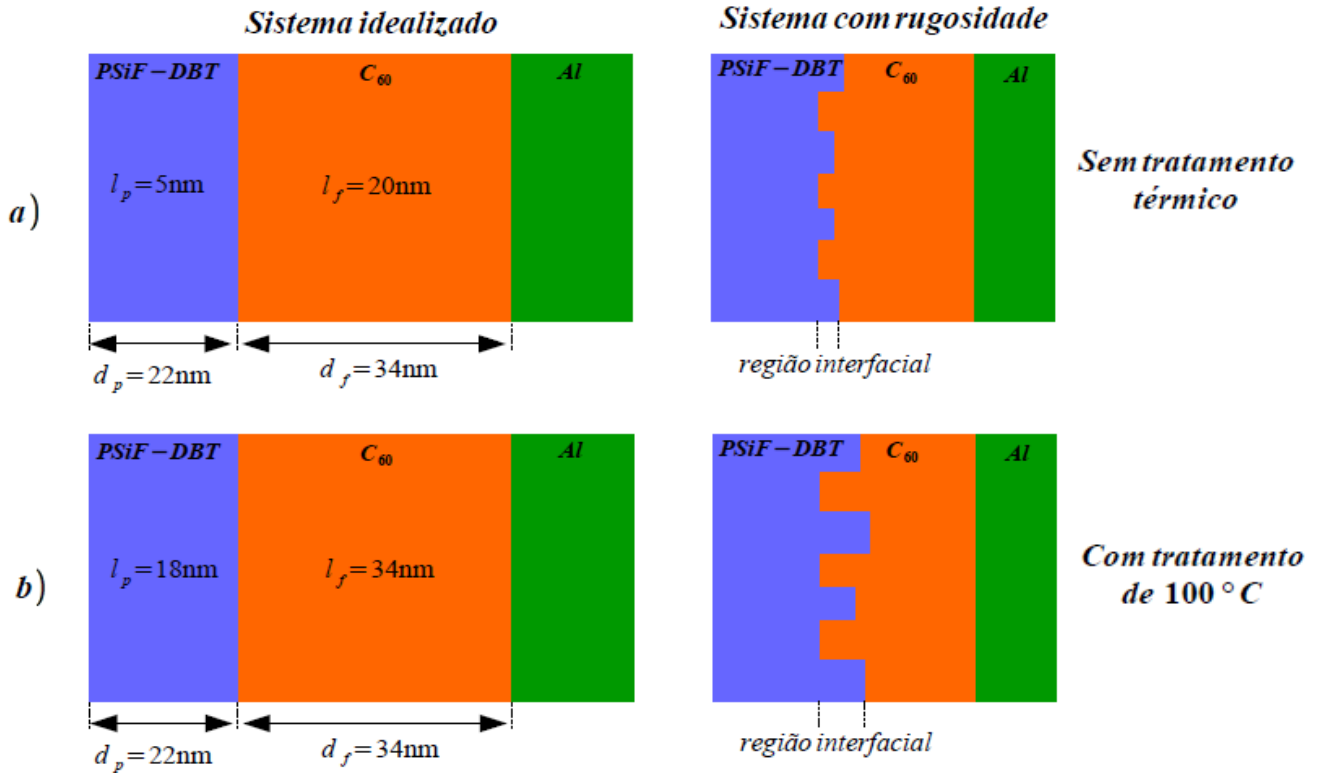


figura 4.8: Esquema ilustrativo do modelo idealizado e do sistema real para a) dispositivo sem tratamento térmico e b) com tratamento de 100°C. l_p e d_p representam o comprimento de difusão dos éxcitons e a espessura do PSiF-DBT, respectivamente e l_f e d_f representam o comprimento de difusão dos éxcitons e a espessura do C₆₀, respectivamente.

Foram realizadas algumas tentativas de considerarmos a rugosidade do filme de PSiF-DBT no modelo teórico. Estamos tentando considerar o aumento da área de contato entre o PSiF-DBT e o C₆₀ no modelo para que o comprimento de difusão dos éxcitons não mude drasticamente do dispositivo sem tratamento para o dispositivo tratado à 100°C. Os resultados obtidos ainda não são conclusivos o suficiente para serem expostos. Portanto, deixaremos para apresentá-los em um próximo trabalho. Não encontramos na literatura nenhum modelo óptico semelhante ao discutido nessa dissertação em que a rugosidade das interfaces estejam incluídas no tratamento matemático da teoria.

4.1.2 Fração de luz absorvida e eficiência quântica interna

A fração de luz absorvida de cada camada por comprimento de onda (equação 3.49) e a reflexão dos dois dispositivos discutidos acima foram calculadas. Como as duas células solares apresentam a mesma espessura em todas as camadas e o comprimento de difusão não está relacionado com a fração de luz absorvida de cada camada, o resultado obtido da fração de luz absorvida de cada camada por comprimento de onda (figura 4.9) é o mesmo para os dois dispositivos.

Através da figura 4.9 vemos que o C₆₀, mesmo com uma espessura de 34nm, contribui menos na absorção do dispositivo que o PSiF-DBT com uma espessura mais fina de 22nm. Esse é um resultado direto do maior índice de absorção k (parte imaginária do índice de refração complexo) do PSiF-DBT (figura 4.6 b) em praticamente toda a faixa de comprimentos de onda considerada, entre 400nm e 700nm. Para um dispositivo fotovoltaico o mais interessante é que os materiais da camada ativa absorvam bastante na faixa do espectro que o sol mais emite, entre 450nm e 600nm (figura 1.1). Da figura 4.6 b) vemos que o índice de absorção k do C₆₀ está quase em zero em 550nm, enquanto que o PSiF-DBT está no seu máximo. A utilização de um material com as mesmas características elétricas que o C₆₀, mas com uma absorção maior na faixa em que o sol mais emite seria interessante para aumentar a fotocorrente.

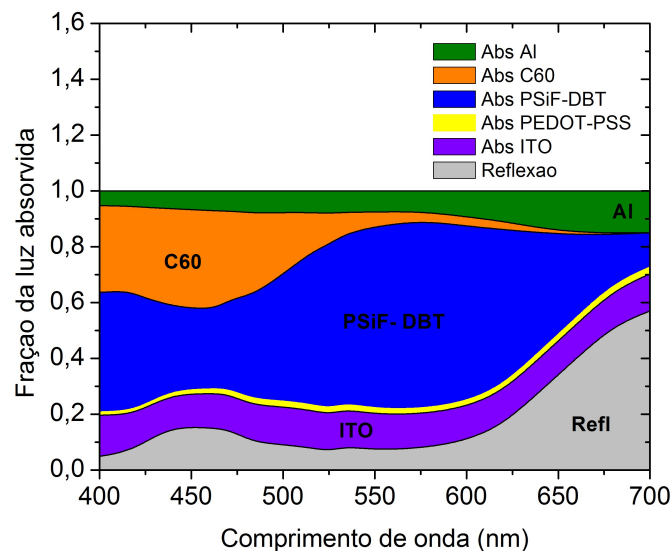


figura 4.9: Cálculo da absorção de cada camada e da reflexão do dispositivo contendo vidro(1mm)/ITO(120nm)/PEDOT-PSS(40nm)/PSiF-DBT(22nm)/C₆₀(34nm)/Al(70nm).

Podemos ver da figura 4.9 que as camadas de ITO e PEDOT-PSS apresentam uma absorção

sempre da mesma ordem em todo o intervalo de λ . Já a absorção na camada de Al cresce com o comprimento de onda. Esses resultados também estão condizentes com o índice de absorção de cada um desses materiais, figuras 4.1 e 4.2. A reflexão é muito alta para maiores comprimentos de onda e chega a quase 60% em 700nm, um fator limitante para a fotocorrente do dispositivo, pois muitos fótons que poderiam ser aproveitados na geração de éxcitons não estão sendo absorvidos.

Foram obtidos os resultados de eficiência quântica interna (*IQE*) e eficiência quântica dos éxcitons formados que geram carga (*QEC*) para os dois dispositivos (figura 4.10). O primeiro resultado que podemos constatar da figura 4.10 é que a curva do *IQE*(%) nos dois casos (com e sem tratamento térmico) é sempre maior que a curva do *EQE*(%). De acordo com a teoria, a curva do *QEC*(%) é sempre a maior de todas. A maneira mais simples de interpretar essas eficiências quânticas é a seguinte: para o caso ideal, em que não houvesse reflexão no sistema, ou seja, se toda luz incidente fosse absorvida no dispositivo, teríamos $EQE(\%)=IQE(\%)$. Outro caso ideal seria se todos os fótons absorvidos na camada ativa gerassem cargas livres, nessa caso teríamos $EQE(\%)=QEC(\%)$. Portanto, a reflexão no sistema, a absorção de outras camadas que não a camada ativa, e a recombinação dos éxcitons na camada ativa limitam a eficiência quântica externa *EQE*, que é a relação entre os fótons incidentes no dispositivo e os elétrons coletados.

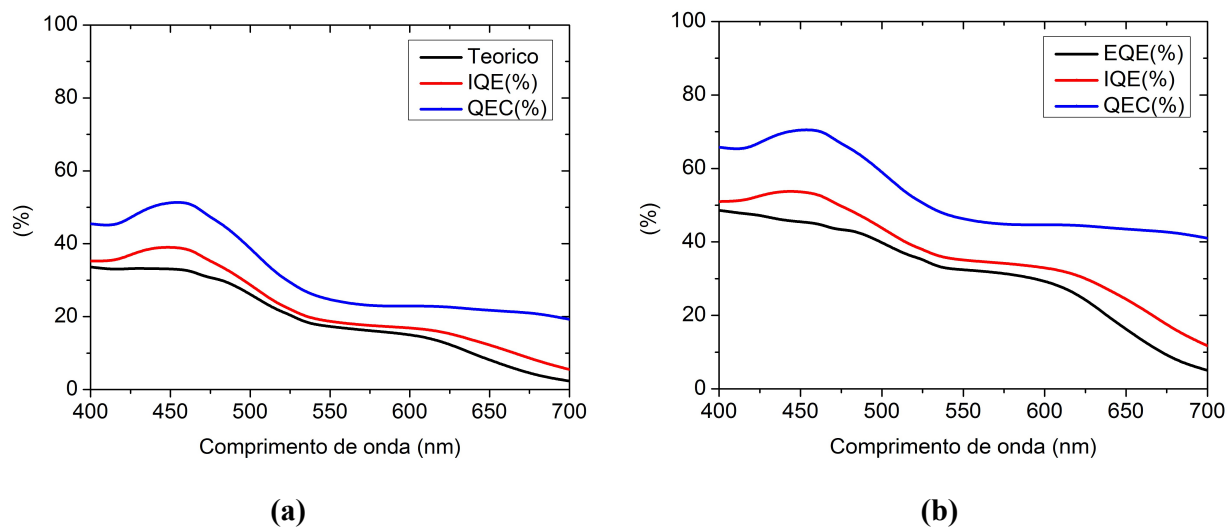


figura 4.10: Cálculo teórico da eficiência quântica externa *EQE*(%), eficiência quântica interna *IQE*(%) e da eficiência quântica dos éxcitons formados que geram carga *QEC*(%), para os dispositivos contendo vidro(1mm)/ ITO(120nm)/PEDOT-PSS(40nm)/PSiF-DBT(22nm)/C₇₀(34nm)/Al(70nm) **(a)** sem tratamento térmico e **(b)** com tratamento térmico a 100°C.

A primeira informação que obtemos da figura 4.10 é que todas as eficiências quânticas estão maiores para o dispositivo com tratamento térmico. Analisando o processo físico mais a fundo

podemos citar alguns fatores que limitam a eficiência quântica desses dispositivos. Um dos fatores são os fótons que geraram éxcitons fora da região delimitada pelo comprimento de difusão dos éxcitons, que acabam não contribuindo para a fotocorrente. Também podemos considerar uma parcela dos fótons que foi absorvida gerando éxcitons na região dentro do comprimento de difusão dos éxcitons mas mesmo assim não foram dissociados. Pelo fato do éxciton ser neutro, sua difusão segue um caminho aleatório e que não é necessariamente na direção da interface para ser dissociado. Outro processo que também contribui para que o $QEC(\%)$ seja reduzido é a recombinação de elétrons (buracos) dissociados com buracos (elétrons) ao longo do trajeto para serem coletados nos eletrodos.

Através da figura 4.10 b) vemos que a diferença entre a curva de $EQE(\%)$ e de $QEC(\%)$ aumenta para maiores comprimentos de onda. Isso está relacionado ao aumento da reflexão que ocorre para maiores comprimentos (figura 4.9).

Após a obtenção desses resultados, com o intuito de explorar maneiras de aumentar ainda mais a fotocorrente produzida, iremos estudar como as espessuras das camadas de PSiF-DBT e C_{60} afetam as propriedades ópticas do sistema.

4.1.3 Maximização do módulo do campo elétrico óptico ao quadrado na interface PSiF-DBT/ C_{60} para o dispositivo tratado termicamente à 100°C

Um método de otimização do dispositivo consiste em alterar sistematicamente a espessura dos materiais da camada ativa a fim de encontrar a configuração em que o módulo do campo elétrico óptico ao quadrado $|E|^2$ seja o maior possível na interface doador/aceitador de elétrons para o comprimento de onda em que os materiais mais absorvem [15]. A intensidade do $|E|^2$ na interface doador/aceitador de elétrons está diretamente relacionada com a eficiência quântica externa $EQE(\%)$ do dispositivo [16]. Sabemos que a espessura da camada de C_{60} exerce uma grande influência no $|E|^2$ na interface [15,16]. O método será exemplificado para o dispositivo PSiF-DBT/ C_{60} tratado termicamente à 100°C pelo fato dele ter apresentado melhores resultados de eficiência. Mesmo sabendo que o nosso dispositivo não apresenta uma região de interface doador/aceitador de elétrons bem definida, iremos aplicar esse e outros dois métodos de otimização e depois discutiremos o resultado.

Primeiramente calculamos a distribuição do $|E|^2$ para alguns comprimentos de onda dentro do dispositivo (figura 4.11). Cada comprimento de onda apresenta um comportamento

diferente ao longo do dispositivo. Entretanto, em todos os casos o $|E|^2$ vai a zero no eletrodo de Al pela sua alta reflectividade (eletrodo metálico), fazendo com que a luz incidente não absorvida na camada ativa seja refletida e passe por ela novamente.

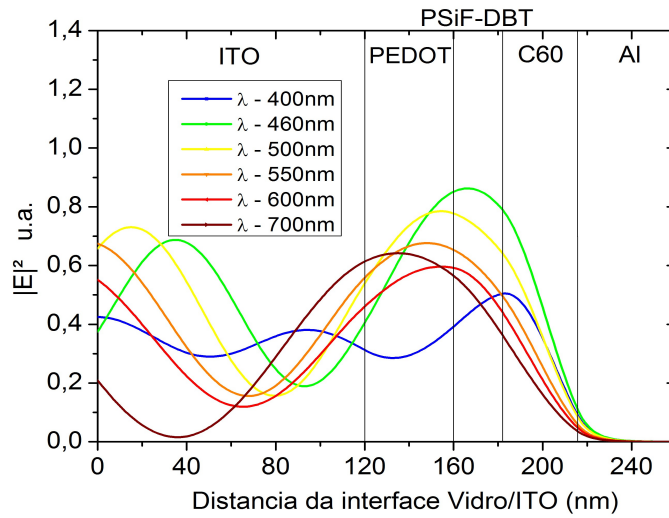


figura 4.11: Distribuição do módulo do campo elétrico óptico ao quadrado $|E|^2$ a partir da interface vidro/ITO para o dispositivo contendo vidro(1mm)/ITO(120nm)/PEDOT-PSS(40nm)/PSiF-DBT(22nm)/C₆₀(34nm)/Al(70nm), para 6 comprimentos de onda diferentes.

A estrutura em bicamada, através do C₆₀, aproxima a interface em que os éxcitons são dissociados da região de maior $|E|^2$, o que não ocorre na estrutura em monocamada em que essa região está próxima do eletrodo de Al. Na figura 4.11 também podemos ver que, para o comprimento de onda de 460nm, o $|E|^2$ na interface PSiF-DBT/C₆₀ está em um máximo. Entretanto, para 500nm, 550nm, 600nm e 700nm o máximo está deslocado para o lado esquerdo da interface doador/aceitador. Já para 400nm o deslocamento ocorre para o lado direito.

Otimizar as espessuras das camadas de PSiF-DBT e C₆₀ para proporcionar o máximo do $|E|^2$ na interface doador/aceitador seria importante para comprimentos de onda em que o PSiF-DBT e C₆₀ mais absorvem. A soma do índice de absorção k do PSiF-DBT com o do C₆₀ (figura 4.6 b) nos mostra que há dois picos de absorção máxima para a combinação desses dois materiais, um em 400nm e outro em 550nm. Como visto na figura 4.11, para esses comprimentos de onda o máximo do $|E|^2$ está deslocado para lados diferentes da interface PSiF-DBT/C₆₀.

Como a espessura da camada de C₆₀ exerce uma influência maior no $|E|^2$ na interface doador/aceitador [15,16], fizemos os cálculos do $|E|^2$ na interface PSiF-DBT/C₆₀ variando a camada de C₆₀ de 10nm até 200nm, para os comprimentos de onda de 400nm e 550nm (figura 4.12). Consideramos três espessuras para a camada PSiF-DBT, uma espessura do mesmo tamanho que a

utilizada no dispositivo medido com 22nm, uma menor com 10nm e outra maior com 30nm. As camadas dos outros materiais foram mantidas as mesmas.

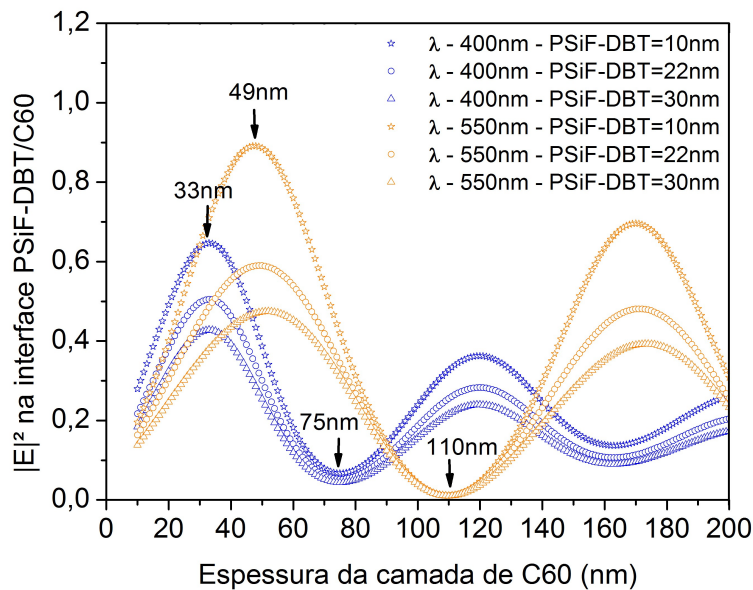


figura 4.12: Cálculo do módulo do campo elétrico óptico ao quadrado $|E|^2$ na interface PSiF-DBT/C₆₀ variando a espessura da camada de C₆₀ para o dispositivo contendo vidro(1mm)/ITO(120nm)/PEDOT-PSS(40nm)/PSiF-DBT/C₆₀/Al(70nm). Os cálculos foram feitos considerando os dois comprimentos de onda que os materiais da camada ativa mais absorvem 400nm (azul) e 550nm (laranja) e para três espessuras da camada de PSiF-DBT 10nm (☆), 22nm (o) e 30nm (△). As espessuras de C₆₀ em que ocorrem o máximo e o mínimo de intensidade foram marcadas com setas para os dois comprimentos de onda.

A partir da figura 4.12 nota-se um comportamento de máximos e mínimos do $|E|^2$ para os dois comprimentos de onda analisados. Esse resultado é uma consequência das interferências construtivas e destrutivas que a onda eletromagnética sofre principalmente no processo de reflexão pelo eletrodo de alumínio [15]. Vemos também na figura 4.12 que o perfil de interferências do $|E|^2$ a interface PSiF-DBT/C₆₀ depende do comprimento de onda utilizado. Para 400nm o máximo e o mínimo ocorrem quando a camada de C₆₀ está em 33nm e 75nm, respectivamente. Já para 550nm esses valores ficam em 49nm e 110nm, respectivamente. Dessa forma, uma vez que o $|E|^2$ apresenta um máximo em espessuras diferentes da camada de C₆₀ para os dois comprimentos de onda analisados, caso fossemos construir um novo dispositivo otimizado teríamos que escolher a espessura de 49nm. Essa espessura seria a melhor porque o espectro solar é mais intenso em 550nm, o que aumentaria a fotocorrente.

Outro fato que verificamos por esse método de otimização é que a camada do material

doador de elétrons (em nosso caso o PSiF-DBT) limita a quantidade de luz na interface. Portanto, quanto menor for sua espessura, maior será o $|E|^2$ na interface doador/aceitador (figura 4.12). Ou seja, a variação da camada de PSiF-DBT apenas modula a amplitude da curva.

A diminuição excessiva da camada de PSiF-DBT além de aumentar o $|E|^2$ na interface doador/aceitador, também diminuirá a absorção da luz nessa camada, o que pode prejudicar na geração da fotocorrente do dispositivo [15]. Dessa forma, na otimização da camada de PSiF-DBT é importante considerar não apenas o $|E|^2$ na interface, mas também a absorção de luz nessa camada o que é ignorado por esse método. Assim iremos discutir outros métodos de maximização nas próximas seções. Para facilitar a compreensão na leitura das próximas seções, chamaremos esse primeiro método de otimização exposto de maximização do $|E|^2$.

4.1.4 Maximização da absorção numa região próxima à interface PSiF-DBT/C₆₀ para o dispositivo tratado termicamente a 100°C

Outros métodos de otimização das espessuras foram sugeridos a fim de considerar mais parâmetros do que o método da maximização do $|E|^2$ discutido acima. Pensou-se em efetuar a otimização considerando todo o espectro e, em vez de maximizar o $|E|^2$ na interface doador/aceitador de elétrons, maximizar a energia dissipada $Q(x)$ (equação 3.48) que está relacionada com a absorção A (equação 3.49) na região em torno da interface [17]. Como visto, a região em torno da interface com uma espessura em torno do comprimento de difusão dos éxcitons é a principal região em que os fótons devem ser absorvidos para aumentar a fotocorrente. A aplicação desse método na literatura foi feita considerando o comprimento de difusão dos éxcitons para as camadas de polímero e fulereno na faixa entre 7-10nm [17-19,49]. Com o objetivo de facilitar a compreensão na leitura do texto, chamaremos esse método de otimização que será exposto abaixo de método da maximização da absorção.

Para o nosso dispositivo, aplicamos o método de maximização da absorção considerando uma região de 10nm para cada lado da interface PSiF-DBT/C₆₀ (uma região total de 20nm) para uma radiação incidente na faixa do espectro entre 400nm e 700nm (figura 4.13). Calculando a absorção para todas as combinações de espessuras, variamos a camada de PSiF-DBT de 5nm até 55nm e a camada de C₆₀ de 5nm até 75nm. Para espessuras das camadas de PSiF-DBT e C₆₀ menores ou iguais a 10nm, calculamos a absorção em toda a camada.

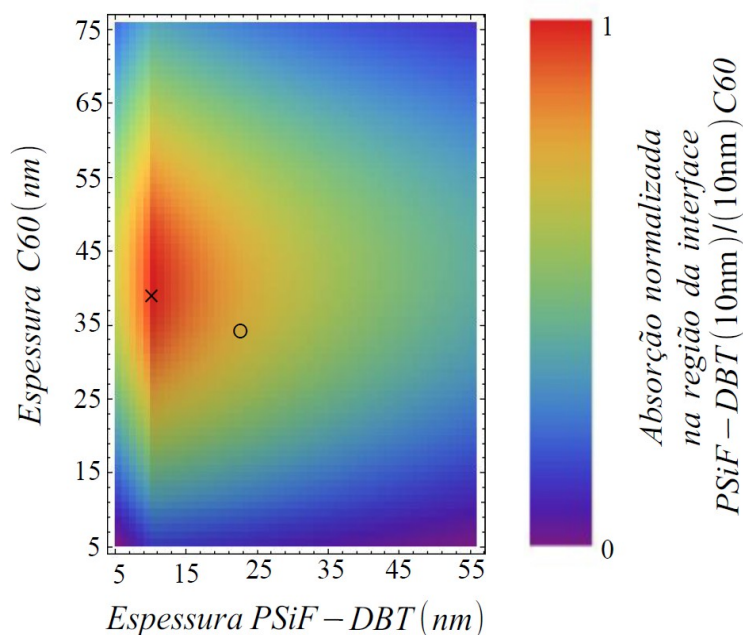


figura 4.13: Cálculo da absorção de luz na região fronteira entre o PSiF-DBT/C₆₀ em função da espessura das camadas de PSiF-DBT e C₆₀ para o dispositivo contendo vidro(1mm)/ITO(120nm)/PEDOT-PSS(40nm)/PSiF-DBT/C₆₀/Al(70nm). Consideramos que a região fronteira seja delimitada pelo comprimento de difusão dos éxcitons estimado em 10nm para o PSiF-DBT e C₆₀. Portanto, a absorção calculada neste gráfico abrange uma faixa de 20nm dentro da camada ativa do dispositivo. \times indica o dispositivo com absorção máxima na configuração PSiF-DBT(10nm)/C₆₀(39nm) e \circ o dispositivo confeccionado pelo DiNE na configuração PSiF-DBT(22nm)/C₆₀(34nm).

Utilizando esse método, o sistema apresentou seu máximo de absorção na configuração PSiF-DBT(10nm) e C₆₀(39nm). Na literatura a aplicação desse método para outros dispositivos polímero/C₆₀ verificou-se que o máximo de absorção do polímero encontra-se exatamente em 10nm para todas as espessuras da camada de C₆₀, o mesmo resultado obtido por nós para o PSiF-DBT. Esse resultado nos diz que a melhor espessura para a camada do polímero é exatamente o tamanho do comprimento de difusão dos éxcitons que está sendo considerado, ou 10nm. A partir de 10nm, a camada de PSiF-DBT atua apenas atenuando a luz incidente na região em que queremos maximizá-la. Comparando a configuração do dispositivo confeccionado pelo DiNE com o resultado da otimização, vemos que a espessura das camadas não estão em uma configuração ótima, e que poderia melhorar o seu desempenho.

Pelo fato de termos encontrado anteriormente o comprimento de difusão dos éxcitons ($l_p = 18\text{nm}$ e $l_f = 34\text{nm}$) através do ajuste da curva teórica de $EQE(\%)$ com a curva experimental, podemos utilizá-los nos cálculos de otimização e comparar com o resultado utilizando o comprimento de difusão dos éxcitons estimado em 10nm. Portanto, calculando a

absorção na região da interface PSiF-DBT/C₆₀ considerando agora 18nm para o lado da camada de PSiF-DBT e de 34nm para o lado do C₆₀, ou seja, uma região de 52nm, obtemos o resultado exposto na figura 4.14. Para espessuras da camada de PSiF-DBT menor ou igual a 18nm e espessura da camada de C₆₀ menor ou igual a 34nm, calculamos a absorção em toda a camada de polímero e fulereno, respectivamente.

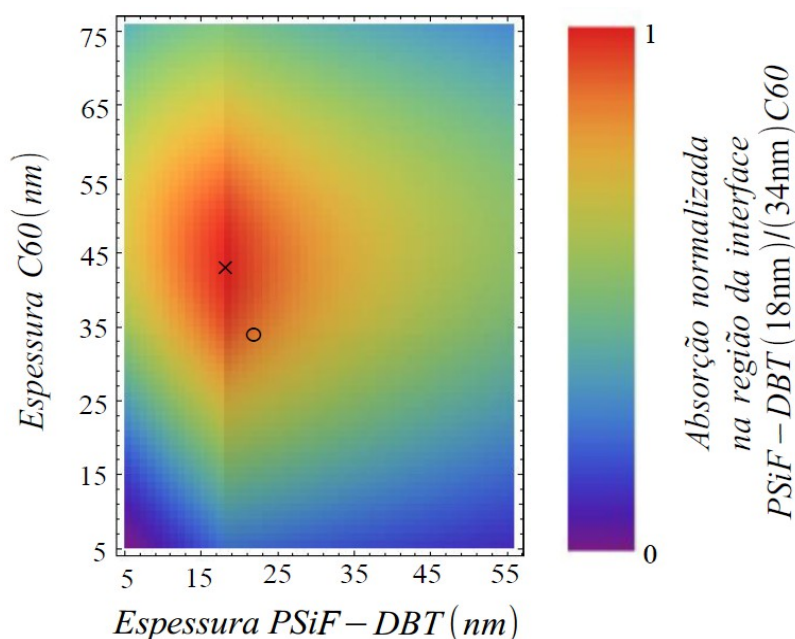


figura 4.14: Cálculo da absorção de luz na região fronteira entre o PSiF-DBT/C₆₀ em função da espessura da espessura das camadas de PSiF-DBT e C₆₀ para o dispositivo contendo vidro(1mm)/ITO(120nm)/PEDOT-PSS(40nm)/PSiF-DBT/C₆₀/Al(70nm). Consideramos que a região fronteira seja delimitada pelo comprimento de difusão dos éxcitons obtido através do ajuste da curva teórica de *EQE*(%) com a experimental de 18nm para o PSiF-DBT e 34nm para o C₆₀. Portanto, a absorção calculada neste gráfico abrange uma faixa de 34nm dentro da camada ativa do dispositivo. × indica o dispositivo com absorção máxima na configuração PSiF-DBT(18nm)/C₆₀(43nm) e ○ indica o dispositivo confeccionado pelo DiNE na configuração PSiF-DBT(22nm)/C₆₀(34nm).

A partir da figura 4.14 vemos que o sistema apresentou seu máximo de absorção na configuração PSiF-DBT(18nm) e C₆₀(43nm). Assim, por esse critério, o dispositivo confeccionado pelo DiNE estaria mais próximo do ideal (figura 4.13). Portanto, o sistema otimizado muda de configuração, com a alteração na camada ótima de PSiF-DBT indo de 10nm para 18nm, novamente o tamanho do comprimento de difusão considerado. A melhor espessura para a camada de C₆₀ passou de 39nm para 43nm, ou seja, a alteração do comprimento de difusão para a camada de C₆₀ de 10nm para 34nm alterou o valor da espessura ideal.

Dessa forma, ao se considerar como critério de otimização a maximização da absorção de

fótons dentro da camada ativa (em vez de maximizar o $|E|^2$), resulta que a espessura do polímero deve ser da ordem do comprimento de difusão do éxciton e que a espessura de C₆₀ deve ser da ordem de 40nm.

4.1.5 Maximização da fotocorrente para o dispositivo tratado termicamente à 100°C

A fim de considerar um terceiro processo de otimização das espessuras das camadas, maximizamos a fotocorrente. Como visto anteriormente (equação 3.56), a fotocorrente é obtida resolvendo a equação da difusão dos éxcitons. Dessa forma, também iremos considerar agora a interface C₆₀/Al na geração da fotocorrente, fato que foi desprezado pelos outros métodos. Assim as considerações feitas nesse novo critério de otimização estarão o mais próximo possível do sistema real. Também iremos utilizar o comprimento de difusão dos éxcitons obtido através do ajuste do *EQE*(%) teórico com o experimental. Esse método também já foi utilizado na literatura com outros materiais [50].

Portanto, iremos calcular a fotocorrente para cada configuração de espessuras das camadas de PSiF-DBT e C₆₀ obtida na faixa entre 400nm e 700nm, considerando o comprimento de difusão dos éxcitons ($l_p = 18\text{nm}$ e $l_f = 34\text{nm}$) obtidos através do ajuste do *EQE*(%) teórico com o experimental. Para os cálculos, iremos considerar que o comprimento de difusão dos éxcitons não é alterado com a mudança da espessura das camadas de PSiF-DBT e C₆₀ [15]. Quando a espessura da camada de PSiF-DBT (d_p) for menor que o comprimento de difusão dos éxcitons (l_p), iremos considerar que $l_p = d_p$ e quando a espessura da camada de C₆₀ (d_f) for menor que o comprimento de difusão dos éxcitons (l_f), consideramos que $l_f = d_f$.

Através da figura 4.15 vemos uma região de máximo bem distribuída com a camada de C₆₀ entre 40-50nm e a camada de PSiF-DBT entre 17-27nm, diferente do que foi visto utilizando o método anterior da maximização da absorção. O valor máximo de fotocorrente ocorre na configuração PSiF-DBT(21nm) e C₆₀(46nm), próximo aos valores de espessuras do dispositivo confeccionado pelo DiNE (PSiF-DBT(19nm)/C₆₀(40nm)).

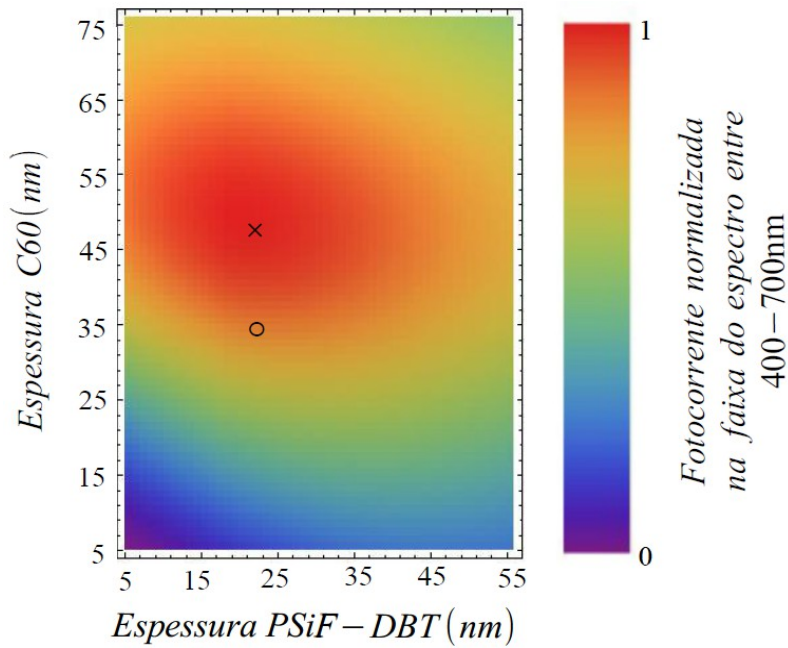


figura 4.15: Cálculo da fotocorrente normalizada na faixa do espectro entre 400-700nm em função da espessura das camadas de PSiF-DBT e C₆₀ para o dispositivo contendo vidro(1mm)/ITO(120nm)/PEDOT-PSS(40nm)/PSiF-DBT/C₆₀/Al(70nm). \times indica o dispositivo com fotocorrente máxima na configuração PSiF-DBT(22nm)/C₆₀(48nm) e \circ indica o dispositivo confeccionado pelo DiNE na configuração PSiF-DBT(22nm)/C₆₀(34nm).

A melhor espessura para a camada de PSiF-DBT (22nm) é 4nm maior que o comprimento de difusão dos éxcitons utilizado ($l_p = 18\text{nm}$), um resultado diferente do obtido através da maximização da absorção. Uma espessura ótima um pouco maior que o comprimento de difusão dos éxcitons também foi obtida na literatura através da aplicação desse método para outros materiais [50]. Pelo fato desse método não desprezar a interface C₆₀/Al no seu cálculo, consideramos que os seus resultados possam ser mais confiáveis para otimização das espessuras. Portanto, o dispositivo confeccionado pelo DiNE apresenta uma espessura otimizada para a camada de PSiF-DBT e uma espessura menor que a espessura ótima para a camada de C₆₀. Caso um dispositivo fosse confeccionado com a espessura da camada de C₆₀ também com a espessura ótima, o modelo teórico indica que poderia ocorrer um aumento de aproximadamente 17% na fotocorrente do dispositivo.

Pelo fato do todo o modelo de simulação como dito no capítulo anterior não levar em conta as propriedades elétricas do dispositivo, um aumento da espessura da camada de C₆₀ pode ocasionar um aumento da resistividade elétrica do filme, prejudicando na fotocorrente. Dessa forma, todos esses fatores devem ser levados em consideração na construção do dispositivo.

Todos os resultados de otimização das espessuras das camadas de PSiF-DBT e C₆₀ podem

ser vistos na tabela 4.1.

Método de otimização	Maximização do $ E ^2$ na interface PSiF-DBT/C ₆₀		Maximização da absorção PSiF-DBT(10nm)/C ₆₀ (10nm)	Maximização da absorção PSiF-DBT(14nm)/C ₆₀ (20nm)	Maximização da fotocorrente
	400nm	550nm	400nm-700nm	400nm-700nm	400nm-700nm
Faixa do espectro					
Espessura ótima para a camada de PSiF-DBT	Menor possível	Menor possível	10nm	18nm	22nm
Espessura ótima para a camada de C ₆₀	33nm	49nm	39nm	43nm	48nm

Tabela 4.1: Resultados dos métodos de otimização das espessuras das camadas de PSiF-DBT e C₆₀.

Para aumentar ainda mais a eficiência de conversão de potência η do dispositivo além de aumentar a fotocorrente, deve-se pensar em formas de aumentar a tensão de circuito aberto V_{oc} e o fator de preenchimento FF , que são quase independentes das espessuras e estão mais relacionados com as propriedades intrínsecas dos materiais utilizados no dispositivo [50]. Portanto, o contínuo processo de melhora dos dispositivos passa por testar novos materiais e novos métodos de confecção dos dispositivos, como a utilização do tratamento térmico.

4.2 Dispositivo bicamada PSiF-DBT/C₇₀ tratado termicamente a 100°C

O DiNE também nos forneceu medidas de $EQE(\%)$ de um dispositivo em que o C₇₀ foi utilizado com material aceitador de elétrons. Esse dispositivo também passou por tratamento térmico a uma temperatura de 100°C com o intuito de deixar a camada de PSiF-DBT mais rugosa para aumentar a superfície de contato com o C₇₀. O dispositivo foi confeccionados na estrutura vidro(1mm)/ITO(120nm)/PEDOT-PSS(40nm)/PSiF-DBT(22nm)/C₇₀(34nm)/Al(70nm). O índice de refração complexo do C₇₀ (figura 4.16) foi obtido com amostras do DiNE enviadas à empresa HORIBA, da mesma forma que foi feito para o PSiF-DBT. Comparando o índice de absorção do C₆₀ com o do C₇₀ (figura 4.17), na maior parte da faixa entre 400nm (3.1eV) e 700nm (1.77eV) do espectro o C₇₀ absorve mais que o dobro do C₆₀, uma fator que proporcionou um aumento significativo na densidade de corrente de curto-circuito ($J_{sc} = 16,85 \text{ mA/cm}^2$) e eficiência de

conversão de potência ($\eta=5,75\%$).

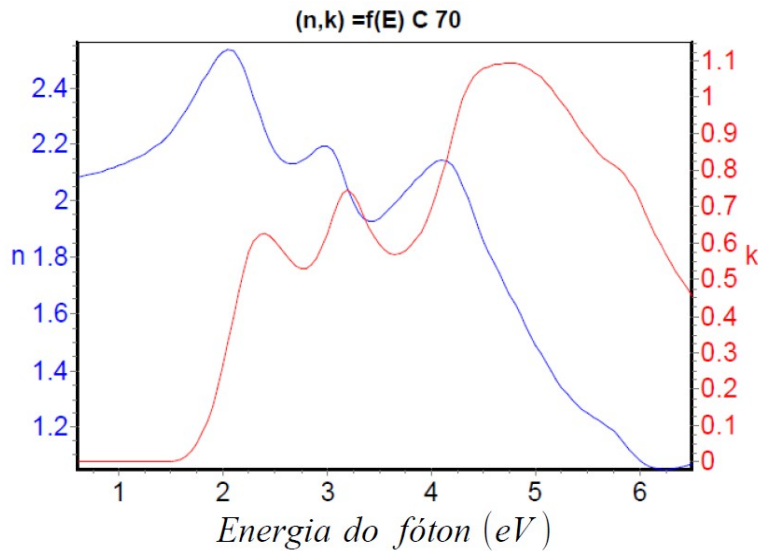


figura 4.16: Índice de refração complexo do C70 (o índice de refração complexo foi medido por elipsometria pela empresa HORIBA).

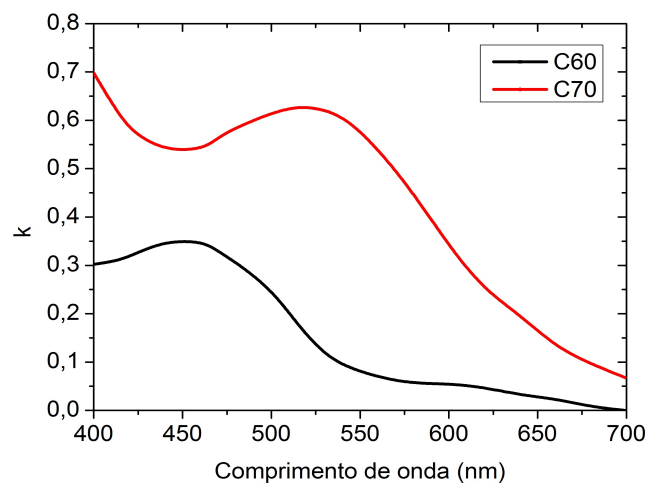


figura 4.17: Índice de absorção k (parte imaginária do índice de refração complexo) do C60 e C70.

O melhor resultado de ajuste obtido entre o $EQE(\%)$ teórico com o experimental (figura 4.18 a) foi com o comprimento de difusão de 11nm para os éxcitons no PSiF-DBT e 17nm para os éxcitons no C70. Esses resultados são menores que aqueles obtidos para o dispositivo com C60. Isso pode estar relacionado ao fato da molécula de C70 ser maior que a de C60 e por isso sua difusão para dentro do filme de PSiF-DBT seja menor, fazendo com que a área de contato entre os dois não seja tão grande quanto com o C60, o que aumenta o número de éxcitons que recombinam antes de chegar à interface doador/aceitador.

Vemos da figura 4.18 a) que há uma concordância maior entre a curva teórica com a experimental comparada com os resultados dos dispositivos com o C60. Isso se deve ao fato do

índice de refração complexo utilizado para o C₇₀ ter sido medido a partir de amostras fornecidas pelo DiNE, diferente do C₆₀, para o qual obtivemos o índice de filmes reportados na literatura.

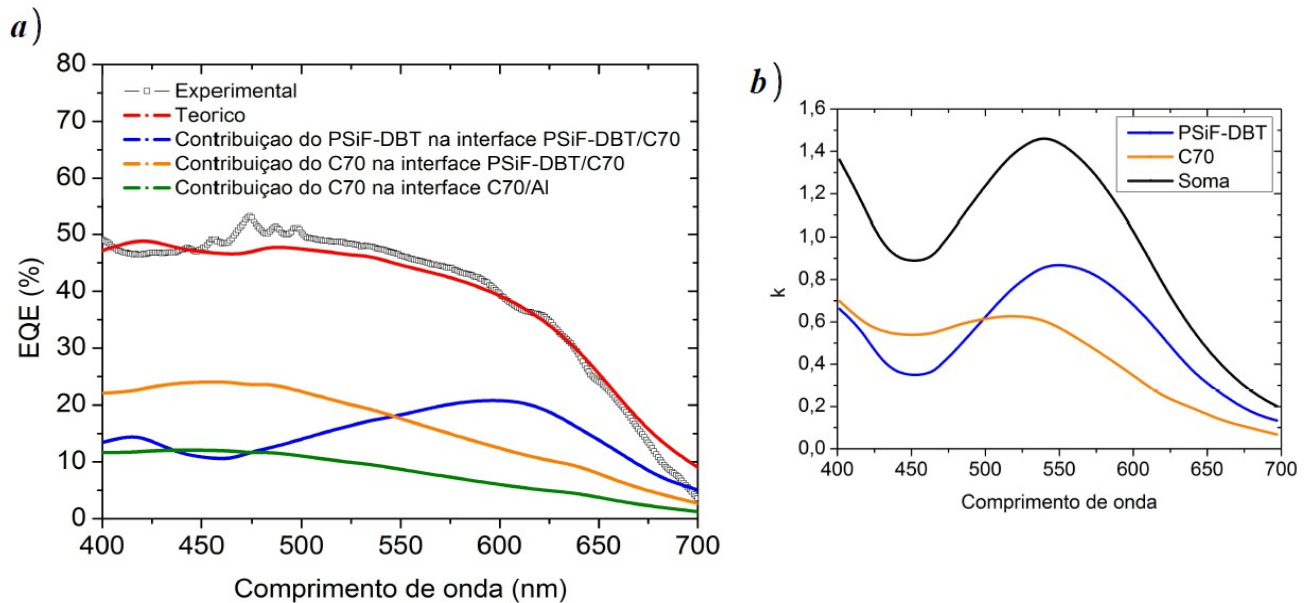


figura 4.18: **a)** Eficiência quântica externa obtida experimentalmente e o ajuste teórico utilizando o comprimento de difusão dos éxcitons para o PSiF-DBT de 11nm e do C₇₀ de 17nm para o dispositivo contendo vidro(1mm)/ ITO(120nm)/PEDOT-PSS(40nm)/PSiF-DBT(22nm)/C₇₀(34nm) /Al. **b)** Índices de absorção k do PSiF-DBT(azul), C₇₀(laranja) e a soma dos dois (preto).

A maior contribuição no $EQE(\%)$ (figura 4.18 a) vem da camada de C₇₀, principalmente na interface PSiF-DBT/C₇₀. Mesmo o PSiF-DBT tendo seu pico de absorção em 550nm (figura 4.18 b), sua contribuição não é tão significativa quanto a do C₇₀. Fazendo o cálculo da contribuição de cada um para a curva de $EQE(\%)$, obtemos que 62,18% dessa curva é contribuição do C₇₀ e 37,82% é contribuição do PSiF-DBT.

A alta absorção das camadas de C₇₀ e PSiF-DBT (figura 4.19) proporcionam uma baixa reflexão em grande parte do espectro considerado. Isso é uma das razões para o melhor desempenho dos dispositivos com C₇₀ em relação aos dispositivos com C₆₀. Através da absorção podemos obter as curvas de $IQE(\%)$ e $QEC(\%)$ (figura 4.20).

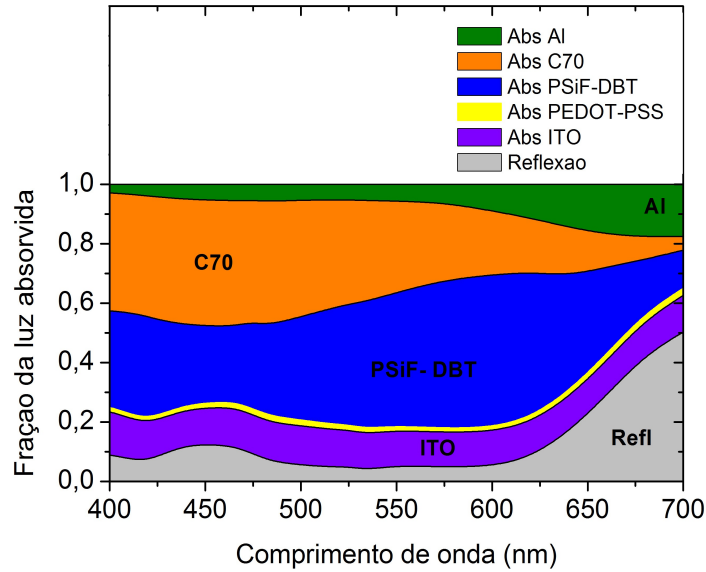


figura 4.19: Cálculo da absorção de cada camada e da reflexão do dispositivo contendo vidro(1mm)/ITO(120nm)/PEDOT-PSS(40nm)/PSiF-DBT(22nm)/C₆₀(34nm)/Al(70nm).

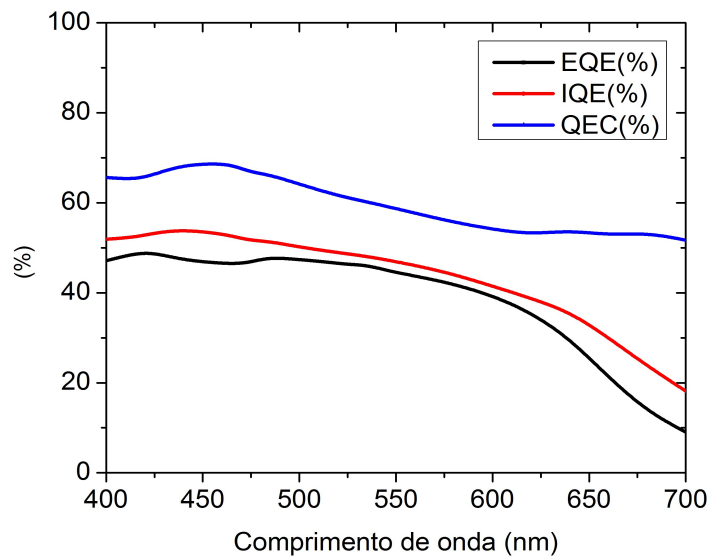


figura 4.20: Cálculo teórico da eficiência quântica externa EQE(%), eficiência quântica interna IQE(%) e da eficiência quântica dos éxcitons formados que geram carga QEC(%), para o dispositivo contendo vidro(1mm)/ITO(120nm)/PEDOT-PSS(40nm)/PSiF-DBT(22nm)/C₇₀(34nm)/Al(70nm).

Para todas as eficiências quânticas obtidas, o dispositivo PSiF-DBT/C₇₀ (figura 4.20) apresenta melhores resultados que o dispositivo PSiF-DBT/C₆₀ (figura 4.10 b), mostrando que a luz é realmente melhor aproveitada quando o C₇₀ é utilizado, daí a melhor eficiência de conversão de potência η desse dispositivo. Pela figura 4.20 vemos um máximo de $QEC(\%)$ para o comprimento de onda de 460nm, sendo que 70% dos fótons absorvidos geraram cargas livres,

indicando que as espessuras das camadas de PSiF-DBT e C₇₀ utilizadas no dispositivo do DiNE devem estar otimizadas para esse comprimento de onda.

Observando a figura 4.19, vê-se que a camada de PSiF-DBT absorve uma fração um pouco maior da luz que o C₇₀. Entretanto, vimos que a contribuição para a curva de $EQE(\%)$ é de apenas 38%, evidenciando que uma grande quantidade de luz não está contribuindo para gerar cargas livres (efeito filtro) na camada de PSiF-DBT. Isso limita os resultados de eficiência quântica dos éxcitons formados que geram carga $QEC(\%)$. Diminuir as perdas por recombinação no polímero é então fundamental para aumentar ainda mais a fotocorrente.

4.2.2 Otimização das espessuras

Aplicamos os três métodos de otimização das espessuras das camadas discutidos anteriormente para o dispositivo PSiF-DBT/C₇₀. A distribuição do $|E|^2$ ao longo das camadas do dispositivo pode ser vista na figura 4.21. Todos os comprimentos de onda expostos na figura 4.21 estão com o seu máximo deslocado para o lado esquerdo da interface PSiF-DBT/C₇₀ devido à alta absorção da camada de C₇₀, proporcionando uma atenuação intensa na intensidade do $|E|^2$. Esse fato evidencia que é recomendável a otimização das espessuras das camadas dos materiais doador e aceitador de elétrons sempre que novos materiais são usados no dispositivos. Cada material possui um respectivo índice de refração complexo que modificará as interferências sofridas pela onda eletromagnética no dispositivo.

Efetuamos a maximização do $|E|^2$ na interface PSiF-DBT/C₇₀ variando a camada de C₇₀ de 10nm até 200nm para os comprimentos de onda em que os dois materiais mais absorvem, 400nm e 550nm (figura 4.18 b). Consideramos três espessuras para a camada PSiF-DBT, uma espessura do mesmo tamanho que a utilizada no dispositivo medido (22nm), uma menor e outra maior, com 10nm e 30nm (figura 4.22), respectivamente. As camadas dos outros materiais foram mantidas as mesmas do dispositivo fornecido pelo DiNE.

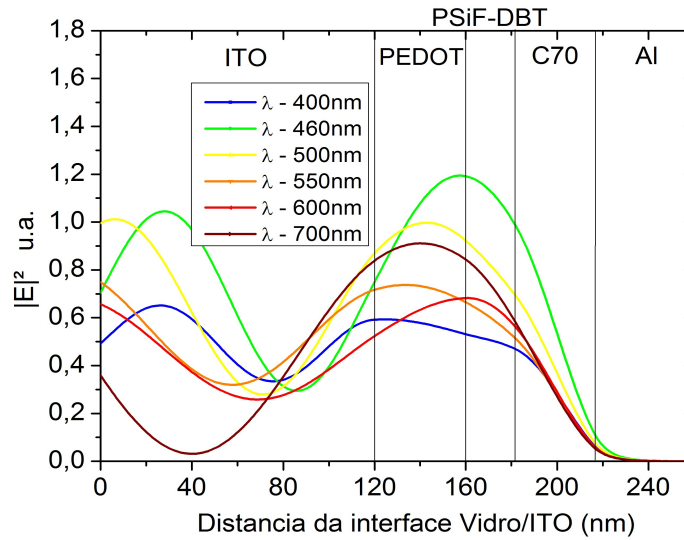


figura 4.21: Distribuição do $|E|^2$ a partir da interface vidro/ITO para o dispositivo medido contendo vidro(1mm)/ITO(120nm)/PEDOT-PSS(40nm)/PSiF-DBT(22nm)/C70(34nm)/Al(70nm), para 6 comprimentos de onda diferentes.

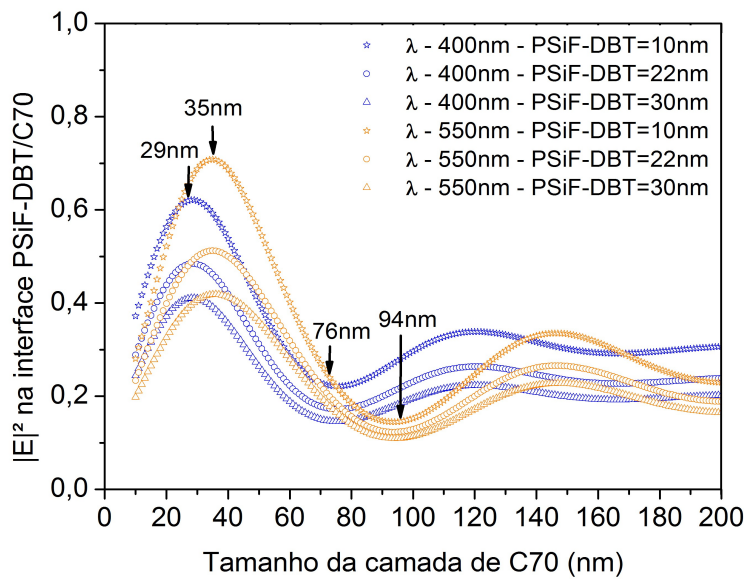


figura 4.22: Cálculo do módulo do campo elétrico óptico ao quadrado $|E|^2$ na interface PSiF-DBT/C70 variando a espessura da camada de C70 para o dispositivo contendo vidro(1mm)/ITO(120nm)/PEDOT-PSS(40nm)/PSiF-DBT/C70/Al(70nm). Os cálculos foram feitos considerando os dois comprimentos de onda que os materiais da camada ativa mais absorvem 400nm (azul) e 550nm (laranja) e para três espessuras da camada de PSiF-DBT 10nm (☆), 22nm (○) e 30nm (△). As espessuras de C70 em que ocorrem o máximo e o mínimo de intensidade foram marcadas com setas para os dois comprimentos de onda.

Para 400nm, o máximo e o mínimo de $|E|^2$ na interface doador/aceitador ocorrem quando

a camada de C_{70} está em 29nm e 76nm, respectivamente. Já para 550nm, esse máximo e mínimo ocorrem para espessuras de C_{70} de 35nm e 94nm, respectivamente. A espessura de C_{70} que produz o máximo para esses dois comprimentos de onda estão mais próximas (diferença de 6nm) comparando com os resultados obtidos para o dispositivo com C_{60} (diferença de 16nm). Esse resultado evidencia outro motivo, além do aumento da absorção no espectro visível, para explicar o melhor desempenho do dispositivo com C_{70} em relação ao dispositivo com C_{60} .

Utilizando o comprimento de difusão dos éxcitons ($l_p = 11\text{nm}$ e $l_f = 17\text{nm}$) obtidos através do ajuste da curva experimental de $EQE(\%)$, calculamos a absorção da radiação na região da interface PSiF-DBT/ C_{70} , considerando uma faixa de 11nm para o lado da camada de PSiF-DBT e 17nm para o lado da camada de C_{70} . Ou seja, uma região de absorção efetiva de 28nm (figura 4.23). Para espessuras da camada de PSiF-DBT menor ou igual a 11nm e camadas de C_{70} menor ou igual a 17nm, calculamos a absorção em toda a camada de polímero e fulereno, respectivamente. Os resultados são mostrados na figura 4.23.

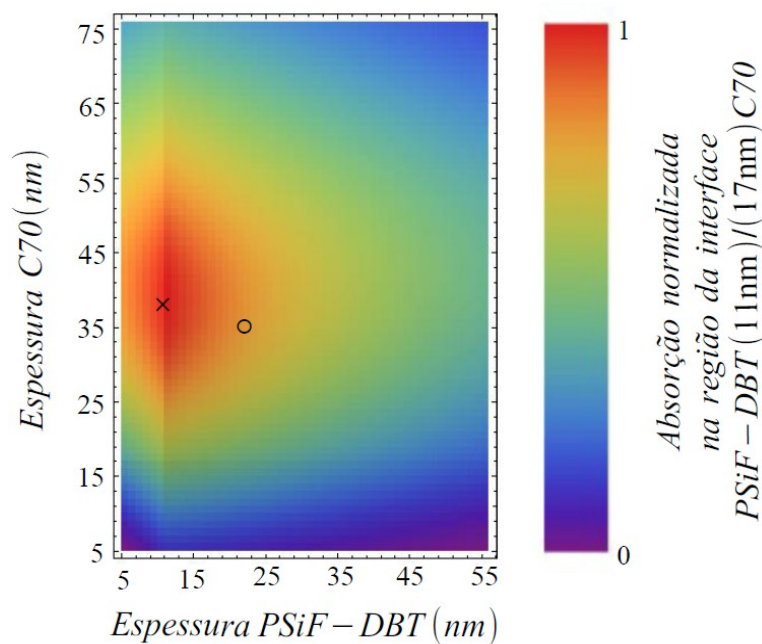


figura 4.23: Cálculo da absorção de luz na região fronteira entre o PSiF-DBT/ C_{70} em função da espessura da espessura das camadas de PSiF-DBT e C_{70} para o dispositivo contendo vidro(1mm)/ITO(120nm)/PEDOT-PSS(40nm)/PSiF-DBT/ C_{70} /Al(70nm). Consideramos que a região fronteira seja delimitada pelo comprimento de difusão dos éxcitons obtido através do ajuste da curva teórica de $EQE(\%)$ com a experimental de 11nm para o PSiF-DBT e 17nm para o C_{70} . Portanto, a absorção calculada neste gráfico abrange uma faixa de 28nm. \times indica o dispositivo com absorção máxima na configuração PSiF-DBT(11nm)/ C_{70} (38nm) e \circ indica o dispositivo confeccionado pelo DiNE na configuração PSiF-DBT(22nm)/ C_{70} (34nm).

Também calculamos para cada configuração de espessuras das camadas de PSiF-DBT e C₆₀ a fotocorrente na faixa entre 400nm e 700nm, considerando o comprimento de difusão dos éxcitons ($l_p = 11\text{nm}$ e $l_f = 17\text{nm}$) obtidos através do ajuste do $EQE(\%)$ teórico com o experimental.

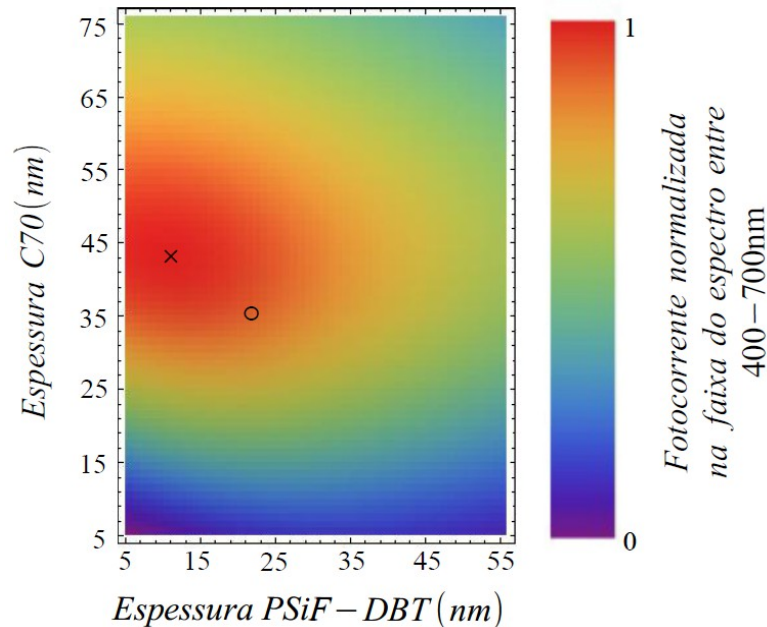


figura 4.24: Cálculo da fotocorrente normalizada na faixa do espectro entre 400-700nm em função da espessura das camadas de PSiF-DBT e C₇₀ para o dispositivo contendo vidro(1mm)/ITO(120nm)/PEDOT-PSS(40nm)/PSiF-DBT/C₇₀/Al(70nm). \times indica o dispositivo com absorção máxima na configuração PSiF-DBT(11nm)/C₇₀(43nm) e \circ indica o dispositivo confeccionado pelo DiNE na configuração PSiF-DBT(22nm)/C₇₀(34nm).

Os dois resultados de otimização (figura 4.23 e 4.24) nos mostram que o dispositivo confeccionado pelo DiNE não apresenta uma configuração próxima da ótima e portanto, possui um potencial de aumentar ainda mais sua fotocorrente. A espessura da camada de C₇₀ utilizada no dispositivo do DiNE foi abaixo do ideal. Assim uma forma rápida de fazer um dispositivo ainda mais eficiente seria aumentar um pouco a espessura de C₇₀. A confecção de um filme polimérico mais fino poderia melhorar o desempenho do dispositivo. Entretanto isso é mais difícil de fazer do que aumentar a espessura de C₇₀, pois o método de deposição do fulereno é mais fácil de controlar. O método de otimização da fotocorrente indica que se o dispositivo fosse confeccionado na estrutura ótima a fotocorrente aumentaria aproximadamente 10% em relação ao dispositivo confeccionado pelo DiNE na faixa de comprimentos de onda analisados.

Todos os resultados de otimização das espessuras das camadas de PSiF-DBT e C₇₀ podem ser vistos na tabela 4.2.

Método de otimização	Maximização do $ E ^2$ na interface PSiF-DBT/C ₇₀		Maximização da absorção PSiF-DBT(11nm)/C ₇₀ (17nm)	Maximização da fotocorrente
	400nm	550nm	400nm-700nm	400nm-700nm
Espessura ótima para a camada de PSiF-DBT	Menor possível	Menor possível	11nm	11nm
Espessura ótima para a camada de C ₇₀	29nm	35nm	38nm	43nm

Tabela 4.2: Resultados dos métodos de otimização das espessuras das camadas de PSiF-DBT e C₇₀.

4.3 Conclusão

Através do ajuste teórico da curva de eficiência quântica externa obtivemos o comprimento de difusão dos éxcitons para os materiais utilizados na estrutura bicamada. Esse cálculo é continuamente utilizado na literatura para obtenção do comprimento de difusão dos éxcitons [45,46,50-53], e os resultados reportados podem ser vistos na tabela 4.3.

Material	Comprimento de difusão (nm)	Técnica de obtenção	Referência
C ₆₀	20	através do <i>EQE</i>	Este trabalho
	34	através do <i>EQE</i>	Este trabalho
	7,7	através do <i>EQE</i>	[15]
	21	através do <i>EQE</i>	[45]
	23	através do <i>EQE</i>	[46]
	40	através do <i>EQE</i>	[50]
	20	através do <i>EQE</i>	[51]
C ₇₀	17	através do <i>EQE</i>	Este trabalho
	6,9	através do <i>EQE</i>	[52]
	13,8	através do <i>EQE</i>	[52]
	10 – 15	através do <i>EQE</i>	[53]
PSiF-DBT	5	através do <i>EQE</i>	Este trabalho
	18	através do <i>EQE</i>	Este trabalho
	11	através do <i>EQE</i>	Este trabalho

Tabela 4.3: Comprimento de difusão dos éxcitons reportados para o C₆₀, C₇₀ e PSiF-DBT.

Nossos resultados indicaram uma grande influência da rugosidade na interface polímero/fulereno nos resultados obtidos de comprimento de difusão. Outros fatores além da rugosidade podem influenciar no comprimento de difusão dos éxcitons como já dito (mobilidade dos portadores de carga, pureza do material, processo de deposição). A tabela 4.3 evidencia os diferentes resultados de algumas referências das quais os dispositivos não são confeccionados nas mesmas condições, entretanto, são valores próximos uns dos outros.

Com a simulação da fração de luz absorvida por cada camada do dispositivo e a eficiência quântica externa $EQE(\%)$, pudemos obter a eficiência quântica interna $IQE(\%)$ e a eficiência quântica dos éxcitons formados que geram carga $QEC(\%)$. A partir dessas grandezas vimos alguns efeitos como, por exemplo, o efeito filtro da camada de PSiF-DBT, que estão diretamente relacionados com a geração da fotocorrente no dispositivo. Também vimos que com a utilização das camadas de C_{60} e C_{70} após a camada de copolímero, a interface onde os éxcitons serão dissociados fica mais próxima do máximo de campo elétrico óptico.

Os cálculos de otimização das espessuras das camadas indicaram que os dois dispositivos PSiF-DBT/ C_{60} e PSiF-DBT/ C_{70} tratados à $100^{\circ}C$ não apresentam uma configuração próxima da ótima e portanto, possuem um potencial de aumentar ainda mais sua fotocorrente.

Capítulo 5

Conclusão e Sugestão de Trabalhos Futuros

Com a simulação do processo óptico para os dispositivos fotovoltaicos em estrutura heterojunção em bicamada, pudemos fazer uma análise mais profunda dos processos físicos que envolvem a geração da fotocorrente. Também pudemos obter algumas grandezas que não podem ser medidas diretamente mas são fundamentais para melhor compreensão de nosso sistema e consequentemente para o contínuo processo de desenvolvimento dos dispositivos.

As simulações realizadas nesta dissertação mostraram de que forma os materiais utilizados na bicamada doador/aceitador de elétrons influenciam a geração da fotocorrente. Da mesma forma que Markov et al. [48], concluímos que o aumento na rugosidade no filme de PSiF-DBT, devido ao tratamento térmico à 100°C, pode ter influenciado o grande aumento no comprimento de difusão dos éxcitons obtido com o ajuste teórico da curva de eficiência quântica externa $EQE(\%)$.

Os três métodos de otimização das espessuras nos ajudaram a entender o processo de interferência que a onda eletromagnética sofre principalmente devido ao efeito de reflexão no eletrodo de alumínio. Pelo fato do método de maximização da fotocorrente não desprezar a interface fulereno/Al no seu cálculo, consideramos que os seus resultados possam ser mais confiáveis para otimização das espessuras. O dispositivo PSiF-DBT/C₇₀ apresentou os melhores resultados de fotocorrente e também de eficiência de conversão de potência mesmo não possuindo uma configuração ótima para as camadas. Concluímos que isso se deve ao fato do C₇₀ apresentar uma absorção consideravelmente maior que o C₆₀. Ainda não foi possível a confecção de um dispositivo PSiF-DBT/C₇₀ para a configuração de espessuras otimizada.

A inclusão da rugosidade no modelo teórico está sendo testada e espera-se que o quanto mais próximo do sistema real o modelo esteja, mais rica será a análise da geração da fotocorrente nos dispositivos. Também estamos tentando buscar formas de considerar as propriedades elétricas que não são levadas em conta no modelo.

A principal dificuldade encontrada ao longo do estudo foi com a obtenção do índice de refração complexo do copolímero. Por ser uma classe de materiais em constante desenvolvimento, não encontramos resultados na literatura. Antes das medidas feitas em parceria com a empresa HORIBA tentamos obter os resultados indiretamente, através de medidas de absorção e de fluorescência. Entretanto, os resultados obtidos dessa forma não são tão precisos quanto os obtidos por medidas de elipsometria. Isso gerou um certo atraso no desenvolvimento do trabalho.

Gostaríamos de ter trabalhado com mais dispositivos em que foram utilizados outros copolímeros na camada ativa, mas apenas foi possível enviar para a empresa HORIBA sediada na França amostras do copolímero PSiF-DBT. Esperamos que, com a aquisição do elipsômetro pelo Departamento de Física, essa dificuldade seja facilmente superada e o desenvolvimento do trabalho flua mais facilmente.

Também pretendemos começar a trabalhar com a simulação de dispositivos em estrutura heterojunção de volume que começam a ser confeccionados pelo DiNE.

Apêndice A

Método de Adição de Quantidades de Energia

Primeiramente definiremos a reflexão na interface ar/vidro como R^* e a transmissão na camada de vidro como T^* . Para os filmes finos definiremos R e T respectivamente (figura A.1).

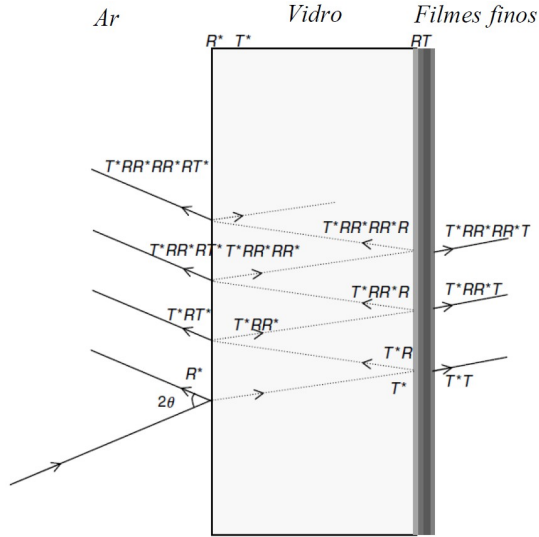


Figura A.1: Esquema das reflexões e transmissões sucessivas no dispositivo. O asterisco (*) representa as quantidades referentes ao vidro e sem asterisco aos filmes finos. No nosso caso a transmissão nos filmes finos $T=0$. O ângulo de incidência é θ . Utilizaremos incidência normal em nossos cálculos. (imagem adaptada de [18]).

As reflexões R^* e R foram obtidas pelas equações 3.45 e 3.46 ($R^*=R_{(ar/vidro)}$, $R=R_{ff}$) no capítulo 3. A transmissão total da estrutura (figura A.1) pode ser calculada adicionando quantidades de energia (irradiância) da forma:

$$T_{total} = T^* \left(\sum_{i=0}^{\infty} (RR^*)^i \right) T = T^* \frac{1}{1 - RR^*} T = \frac{T^* T}{1 - RR^*}. \quad (1)$$

Para a reflexão total,

$$R_{total} = R^* + T^* \left(\sum_{i=0}^{\infty} (RR^*)^i \right) RT = R^* + T^* \frac{1}{1 - RR^*} RT. \quad (2)$$

Incluindo explicitamente que o substrato não absorve luz, ou seja, $1 = R^* + T^*$ temos que:

$$T_{total} = (1 - R^*) \frac{T}{1 - RR^*}, \quad (3)$$

e

$$R_{total} = R^* + \frac{(1 - R^*)(1 - R^*)}{1 - RR^*} R = \frac{R^* + R - 2R^*R}{1 - RR^*}. \quad (4)$$

A irradiância na camada de filmes finos é:

$$T^* \left(\sum_{i=0}^{\infty} (RR^*)^i \right) I_0 = T^* \frac{1}{1 - RR^*} I_0 = \frac{1 - R^*}{1 - RR^*} I_0. \quad (5)$$

Portanto, substituímos I_0 na equação 3.44 pelo resultado obtido na equação 5,

$$|E_0^+|^2 = \frac{2(1 - R^*) I_0}{\epsilon_0 c n_{vidro} (1 - RR^*)}. \quad (6)$$

Referências Bibliográficas

- [1] Instituto Saúde e Sustentabilidade, Sumário de evidências, Saúde, sustentabilidade e cidadania um observatório de caso urbano tendo como cenário a região metropolitana de São Paulo, 2009, p. 3.
- [2] FAO, IFAD and WFP. The State of Food Insecurity in the World 2013. The multiple dimensions of food security. Rome, FAO, 2013, p. 45.
- [3] MME, Balanço Energético Nacional 2013, ano base 2012, 2013, p. 15 -16.
- [4] Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos, Edição Revisada e Atualizada, 2014.
- [5] S. Sun e N. Sariciftci. Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices (CRC Press, 2005). Cap. 1.
- [6] C. K. Chiang, C.R.F., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Lois, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett., 1977, 39(17).
- [7] Tang, C. W. Appl. Phys. Lett. 1986, 48(2), 183–185.
- [8] S. Sun e N. Sariciftci. Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices (CRC Press, 2005). Cap. 11.
- [9] http://www.csembrasil.com.br/p/press_release . Acessado em 30/06/2014.
- [10] www.heliatek.com . Acessado em 30/06/2014
- [11] Andreia G. Macedo, et. al., Appl. Phys. Lett. 2011, 98, 253501.
- [12] Carla D. Canestraro, et. al., Solar Energy Materials & Solar Cells, 2011, 95, 2287–2294.
- [13] Natasha A. D. Yamamoto, et. al., J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 18641–18648.

- [14] Cleber F.N. Marchiori, et. al., *Organic Electronics*, 2012, 13, 2716–2726.
- [15] Leif A. A. Pettersson, Lucimara S. Roman, and Olle Inganäs., *J. Appl. Phys.* 1999, 86(1), 487-496.
- [16] Lucimara S. Roman, et. al., *Adv. Mater.* 1998, 10(10): 774-777.
- [17] N.-K. Persson, M. Schubert, O. Inganäs, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2004, 83, 169–186.
- [18] S. Sun e N. Sariciftci. *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices* (CRC Press, 2005). Cap. 5.
- [19] Kiran T. Kamtekar, Andrew P. Monkman and Martin R. Bryce. *Adv. Mater.* 2010 22, 572–582.
- [20] Yi-Lu Chang and Zheng-Hong Lu. *JOURNAL OF DISPLAY TECHNOLOGY*, 2013, 9(6).
- [21] Yamashita Y., *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2009, 10.
- [22] Reese C., Roberts M., Ling M-m., and Bao Z. *Organic Thin Film Transistors. MaterialsToday.* (2004).
- [23] C. D. Canestraro, *Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos*, tese de doutorado, Universidade Federal do Parana, (2010).
- [24] L. J. A. Koster, PhD thesis, University of Groningen, The Netherlands. (2007).
- [25] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley., and D. G. Lidzey, *J. Appl. Phys.*, 1997, 82, 6326.
- [26] Frenkel, J., *Physical Review*, 1931, 37: 17.
- [27] N. F. Mott, *Trans. Faraday Soc.*, 1938, 34, 500.
- [28] Wannier, Gregory. *Physical Review*, 1937, 52 (3).

- [29] W. Greiner. *Classical Electrodynamics*. Springer, (1998).
- [30] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, and L. P. Pitaevskii. *Electrodynamics of Continuous Media*. 2nd ed. Pergamon Press, (1984).
- [31] Dong, H. et. al., Organic photoresponse materials and devices. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 1754–808.
- [32] T. Kawai, et. al., *J. Appl. Phys.*, 1996, 35(L714).
- [33] N. S. Sariciftci, et. al., *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 62(585).
- [34] H. W. Kroto, et. al., *Nature*, 1985, 318(162).
- [35] Peter Peumans, Aharon Yakimov, and Stephen R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, 2003, 93(7).
- [36] J. Cao, et. al., *Appl. Optics*, 2012, 51(23).
- [37] www.tcichemicals.com/eshop/en/us/category_index/02038 . Acessado em 04/08/2014.
- [38] S. E. Shaheen, et. al., *Appl. Phys. Lett.* 2001, 78, 841.
- [39] S. Sun e N. Sariciftci. *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices* (CRC Press, 2005). Cap. 16.
- [40] <http://www.filmetrics.com/refractive-index-database> . Acessado em 30/06/2014.
- [41] L.A.A. Pettersson, S. Ghosh, O. Inganäs, *Organic Electronics*, 2002, 3, 143–148.
- [42] E. Wang, et. al., *Appl. Phys. Lett.* 2008, 92, 033307.
- [43] Isabel R. Grova, et. al., *European Polymer Journal*, 2013, 49, 3539–3547.
- [44] Cleber F. N. Marchiori, et. al., (artigo submetido para *Appl. Phys. Lett.*).

- [45] D. Cheyns, B. P. Rand, and P. Heremans, *Appl. Phys. Lett.* 2010, 97, 033301.
- [46] Guo Chen, et. al., *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101, 083904.
- [47] P. Peumans and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, 126.
- [48] Denis E. Markov, et. al., *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109, 5266-5274.
- [49] D.P. Gruber, G. Meinhardt, W. Papousek, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2005, 87, 215–223.
- [50] Peter Peumans, Aharon Yakimov, and Stephen R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, 2003, 93(7).
- [51] Jan Meiss, et. al., *Phys. Rev. B*83., 2011, 165305.
- [52] T.M Kim, et. al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6, 4286–4291.
- [53] Steffen Pfützner, *Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften*, Technische Universität Dresden, 2011.