

JONAS KUBLITSKI

**DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS E TERMOELÉTRICOS
ORGÂNICOS BASEADOS EM POLI(2,2' – BITIOFENO)**

**Curitiba – PR
2016**

JONAS KUBLITSKI

**DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS E TERMOELÉTRICOS
ORGÂNICOS BASEADOS EM POLI(2,2' – BITIOFENO)**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: **Dr. Ivo A. Hümmelgen**

Universidade Federal do Paraná – UFPR

Departamento de Física

Programa de Pós-Graduação

Curitiba – PR

2016

K95d

Kublitski, Jonas

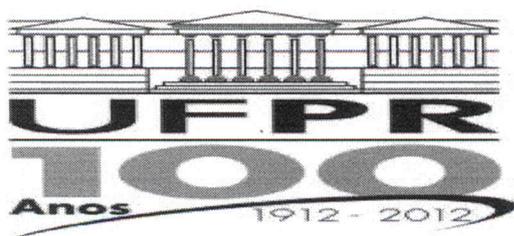
Dispositivos fotovoltaicos e termoeletricos orgânicos baseados em poli(2,2' - bitiofeno)/ Jonas Kublitski. – Curitiba, 2015.
102 f. : il. color. ; 30 cm.

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

Orientador: Ivo A. Hümmelgen .
Bibliografia: p. 90-99.

1. Polímeros condutores. 2. Células fotovoltaicas. 3. Termoeletricidade. I.
Universidade Federal do Paraná. II.Hümmelgen, Ivo A.. III. Título.

CDD: 620.19204297



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 **JONAS KUBLITSKI**, consideram aprovada a redação final da dissertação, cujo título é: “*Dispositivos Fotovoltaicos e Termoelétricos Orgânicos a base de Poli(2,2'-bitiofeno)*”.

Curitiba, 23 de fevereiro de 2016.

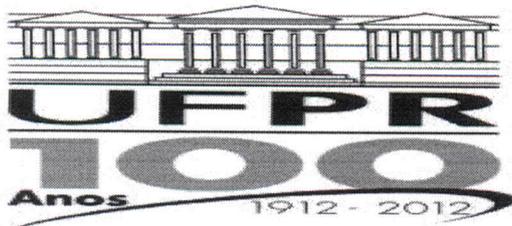
Banca Examinadora

Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen (UFPR)

Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte (UFPR)

Prof. Dr. Marcos de Abreu Avila (UFABC)

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

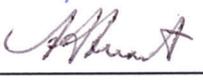
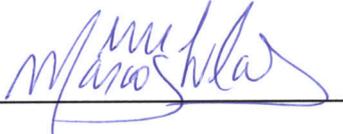
ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*“Dispositivos Fotovoltaicos e Termoelétricos Orgânicos
a base de Poli(2,2'-bitiofeno)”*

ALUNO

JONAS KUBLITSKI

Em sessão pública iniciada às oito horas do dia 23 de fevereiro de 2016, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu APROVAR o candidato com o conceito global B.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen (UFPR)		<u>B</u>
Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Marcos de Abreu Avila (UFABC)		<u>B</u>

Dedicatória

*Ao Seu Cajo e a Dona Jovina,
que me assistiram de longe, torcendo por mim.
Dedico a vocês o pouco que consegui fazer, mas que é a
minha melhor produção até então e representa o quão grato sou
por tê-los em minha vida...*

Agradecimentos

A todos os colegas do GOOD, pela ajuda desde que cheguei ao grupo. Pelos constantes ensinamentos e discussões. De modo especial à Ma. Ana e ao Me. Anderson, que aguentaram todas as minhas reclamações durante o processo e sempre me auxiliaram no que puderam. Aos meus queridos amigos Me. Ali, Dr. Bruno, Magali e Dr. Isidro, que estiveram comigo em muitos dos finais de semana, me proporcionando alegria e bons momentos, além é claro, da Nikolasca!

À minha família, que ainda que distante, sempre me apoiou e me deu força, desde a graduação, no mestrado, e no que virá à frente.

Aos meus pais, que também fazem parte da minha família, mas que merecem um parágrafo em especial. É dele todo mérito deste trabalho, por sempre financiarem o incentivo aos estudos, mesmo não entendendo os conceitos, mas tendo uma visão ampla do que o conhecimento poderia me proporcionar. Obrigado a eles!

Ao departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR), por todos os recursos que foram fornecidos no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen, pela orientação, severidade, cobranças, rigidez que proporcionaram a mim e a este trabalho um nível aceitável em termos científicos. Aos professores que participaram do julgamento do trabalho, pelas correções, sugestões e discussões.

Aos demais alunos do Programa de Pós-Graduação em Física da UFPR, de modo especial aos “tomadores de café”, pelo companheirismo, pelas alegrias trazidas nos pequenos momentos, pelas dicas e pelas noites no “Seu Nilson”. Vocês também fazem parte deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFPR, por todo o suporte ofertado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro dado a este projeto.

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo analisar a aplicação do polímero orgânico semicondutor polibitiofeno (PBT) em dois diferentes dispositivos geradores de energia, as células solares e os termogeradores. Além disso, visávamos codepositar eletroquimicamente óxido de grafeno reduzido (RGO) e analisá-lo enquanto componente do compósito da camada ativa de dispositivos fotovoltaicos. Dispositivos fotovoltaicos foram fabricados e analisados tendo como camada ativa o PBT e também o compósito PBT:RGO. Foram efetuadas medidas $I \times V$ dos dispositivos e análises morfológicas dos filmes. Os resultados para o PBT foram equivalentes aos encontrados na literatura, e o compósito PBT:RGO não se mostrou eficiente para este fim. No que se refere à aplicação do PBT em dispositivos termoelétricos, um sistema de medidas termoelétricas para filmes finos com gradiente de temperatura perpendicular à superfície do filme foi construído. Foram testados diferentes eletrodos inferiores, o ouro e o óxido de índio-estanho (ITO). Como eletrodo superior, utilizamos alumínio. As medidas do coeficiente de Seebeck desse material foram realizadas medindo as temperaturas e a diferença de potencial entre os eletrodos (inferior e superior). Dispositivos com eletrodo inferior de ITO apresentaram coeficientes de Seebeck negativos. Os dispositivos com eletrodo inferior de ouro, por outro lado, apresentaram coeficientes de Seebeck positivos, e com valores acima dos conhecidos para polímeros, até o momento. Dado o comportamento dual do material, foram fabricados também termogeradores completos com estrutura análoga à estrutura comercial, no entanto, utilizando apenas uma camada polimérica e um único eletrodo, o que simplifica enormemente o processo de preparo do dispositivo. Analisaram-se as espessuras com melhores resultados nessa arquitetura, e a caracterização do coeficiente de Seebeck do dispositivo. Os resultados mostraram uma nova possibilidade no que se refere a fabricação de termogeradores, permitindo um dispositivo completo a partir de um único material.

Palavras-chave: Polibitiofeno, dispositivos fotovoltaicos, células solares, dispositivos termoelétricos, termoeletricidade, coeficiente Seebeck.

Abstract

The present work is intended to analyze the application of the organic polymeric semiconductor, polybithiophene (PBT), in two different energy-generating devices, solar cells and thermogenerators. Moreover, we sought to co-deposit electrochemically reduced graphene oxide (RGO) and analyze it as a component of the active layer in photovoltaic devices. The photovoltaic devices were fabricated and analyzed having PBT or PBT:RGO composite as active layer. $I \times V$ measurements were carried out in the devices and the morphological properties were analyzed. The results for PBT were equivalent to those found on the literature, and the PBT:RGO composite showed itself ineffective for this purpose. A thermoelectric measurement system for thin films with temperature gradient perpendicular to the film surface was built. PBT was then applied in the fabrication of thermoelectric devices. Gold and indium tin oxide (ITO) were experimented as bottom electrodes, whereas, aluminum was used as top electrode. The measurements of the Seebeck coefficient of this material were carried out by measuring the temperatures and the difference of potential between the electrodes (bottom and the top electrode). The ITO bottom electrode devices showed negative Seebeck coefficients, whereas the Au bottom electrode devices have showed positive Seebeck coefficients. In view of the dual material behavior, complete thermogenerators were also fabricated with structure analogous to the commercial devices, however, having a single layer, which enormously simplifies device preparation proceeding. The best results for the thickness in this architecture were studied, and the characterization of the Seebeck coefficient of the device were also made. The results showed a new possibility regarding the fabrication of thermogenerators, allowing a complete device from one single material as active layer.

Key-words: Polybithiophene, photovoltaic devices, solar cells, thermoelectric devices, thermoelectricity, Seebeck coefficient.

Lista de Figuras

1.1	Fontes energéticas em diversos países. Adaptado de Energy Policies of IEA Countries - Germany 2013 Review [2].	1
1.2	(a) Potencial energético já instalado em território brasileiro e (b) potencial energético a ser instalado em território brasileiro [3].	2
2.1	Hibridização sp do átomo: A interação se dá com apenas um orbital p , formando dois novos orbitais.	4
2.2	Hibridização sp^2 do átomo: A interação ocorre entre os orbitais s e os orbitais p_x e p_y . Os novos orbitais formados têm um ângulo de 120° entre si e estão dispostos no plano xy . O orbital p_z permanece intacto na direção z , que não está representada nesta figura.	4
2.3	Hibridização sp^3 : A interação entre um orbital s e as três componentes de um orbital p formando quatro orbitais sp^3 com ângulo de $109,5^\circ$ entre eles.	4
2.4	Ligação entre dois átomos de carbono com hibridização sp^2 : As ligações C-H são apenas do tipo σ , já na dupla ligação C=C ocorrem as ligações do tipo σ e do tipo π , realizadas entre os orbitais hibridizados e entre os orbitais p_z não hibridizados, respectivamente. Imagem adaptada de [9].	5
2.5	Diagrama de energia para a mesma molécula mostrada na Figura 2.4. Quando os átomos de carbono se aproximam e formam a molécula ocorre a formação dos orbitais moleculares ligantes (σ e π) e antiligantes (σ^* e π^*). A energia total da molécula é menor do que a soma das energias iniciais.	6
2.6	Distribuição dos níveis HOMO e LUMO.	7
2.7	Diagrama de Perrin-Jablonski: Processos internos pós absorção da luz. A figura ainda representa a formação do éxciton.	8

2.8	PBT na forma aromática e quinoidal.	9
2.9	A figura mostra o monômero do BT em (a) uma representação 3D e (b) uma estrutura geral.	10
2.10	Processo de polimerização dos tiofenos [18].	11
2.11	Representação esquemática de um potenciostato.	12
2.12	(a) Esquema de medida da espessura, a região entre as duas quantidades de filme refere-se ao risco mecânico e (b) Perfil gerado: a linha em vermelho representa o zero e a partir da região em verde é possível fazer uma média da espessura do filme.	15
3.1	Bandas de valência (azul) e condução (vermelho) para (a) isolante, (b) semiconductor, (c) semimetal e (d) condutor (nos dois últimos casos, não há valor definido para o gap energético entre a banda de valência e a banda de condução).	19
3.2	(a) Dopagem do tipo n com a inserção do fósforo (P) como dopante e (b) dopagem do tipo p com a inserção do boro (B) como dopante. Imagem disponível em [39].	21
3.3	Bandas energéticas para a interface metal/semiconductor do tipo p para (a) situação retificadora e onde ocorre a formação da Barreira Schottky e (b) formação do contato ôhmico. Adaptada de [40]	23
4.1	Processos básicos de funcionamento de uma célula solar.	24
4.2	(a) Sistema monocamada e (b) Sistema de heterojunção de bicamada (a parte em vermelho representa o polímero fotosensível e a parte em azul o aceitador de elétrons. Ao lado de cada figura temos a representação dos níveis de energia do sistema e o éxciton.	25
4.3	Estrutura típica de um dispositivo OPV. À esquerda a visão em corte do dispositivo e à direita a visão frontal. A área em vermelho representa a área ativa do dispositivo.	26
4.4	(a) Curva $J \times V$ característica de um dispositivo fotovoltaico, adaptada de [44] e (b) circuito equivalente [45].	27

4.5	Diagrama de bandas de energia para o sistema ITO/Polímero/Al: Em (a) a formação da zona de depleção, em (b) uma tensão igual ao potencial intrínseco é aplicada e o sistema retorna a condição de banda plana e em (c) uma tensão excedente ao potencial intrínseco permite a passagem de corrente [40].	29
4.6	Junção ITO/Polímero/Al em (a) equilíbrio na ausência de luz e (b) sob a influência de luz. V_{OC} assume o valor de aproximadamente V_{bi}	30
5.1	Transmitância de filmes de ITO(100 nm) e FTO(100 nm).	32
5.2	Estrutura do RGO.	33
5.3	Molécula de C_{60}	34
5.4	(a) Molécula de TPBi e (b) de BCP.	35
5.5	Representação do processo de remoção do ITO.	36
5.6	Representação esquemática da câmara de vácuo onde são evaporados os metais utilizados como eletrodos.	37
5.7	Construção dos dispositivos. Em (a) lâmina de vidro totalmente recoberta com ITO/FTO, (b) após a corrosão, lâmina de vidro com cobertura de 2/3 de ITO, (c) deposição de ≈ 30 nm de PBT, em (d) deposição de ≈ 75 nm de PBT:RGO e em (e) evaporação dos eletrodos de alumínio (≈ 50 nm) seguido pela polarização utilizada nas medidas.	38
5.8	(a) Representação do filtro AM 1.5 que simula a massa de ar em um ângulo de $48,2^\circ$ e (b) Espectro de radiação solar [64].	39
5.9	Medidas $I \times V$ das células solares. (a) Esquema da configuração da medida da amostra exposta à luz e (b) Circuito equivalente.	40
6.1	Imagens de filmes de PBT (100 nm) com duas ampliações diferentes. . . .	42
6.2	Imagens de filmes de PBT:RGO (100 nm) com duas ampliações diferentes. . . .	42
6.3	Perfilometria de filmes de PBT com espessura de 100 nm depositados sobre o ITO.	43
6.4	Em (a) absorvância dos filmes de PBT dedopado com diferentes espessuras, e em (b) absorvância normalizada. Ambos espectros foram extraídos a partir de filmes depositados na concentração de 0,05 M de BT.	44

6.5	(a) Eixo esquerdo, espectros não normalizados de PBT (preto) e PBT:RGO (vermelho). Eixo direito, espectro normalizado do RGO (azul) feito por <i>casting</i> , e (b) Espectros do PBT (preto) e do PBT:RGO multiplicado por um fator de equivalência (verde).	45
6.6	Comparação entre a diferença das a curvas preta e verde da Figura 6.5b e entre o espectro do RGO (azul).	46
6.7	Curvas $J \times V$ para os dispositivos na estrutura (a) ITO/PBT/Al com diferentes espessuras e (b) dispositivos na estrutura FTO/PBT(100 nm)/Al.	47
6.8	Curvas $J \times V$ para diferentes concentrações molares de BT.	48
6.9	(a) Curva $J \times V$ para dos dispositivos na estrutura ITO/PBT/PBT:RGO/Al e (b) Variação do Fator de Preenchimento (FF) para diferentes concentrações de RGO na solução.	50
8.1	(a) Distribuição de Fermi-Dirac para duas diferentes temperaturas ($T_1 > T_2$), onde $f_1(E)$ representa a extremidade fria e $f_2(E)$ representa a extremidade quente. (b) Diferença entre $f_1(E)$ e $f_2(E)$. Ambas adaptadas de [79].	57
8.2	Representação de um gerador termoelétrico. O material do tipo n acumula elétrons no lado mais frio enquanto que o material do tipo p acumula buracos na superfície mais fria, proporcionando a geração de corrente no dispositivo. Imagem adaptada de [84].	60
8.3	Eficiência de conversão para diferentes figuras de mérito. Nesta imagem, a figura de mérito é expressa como unidade dimensional (Z), quando multiplicada pela temperatura, torna-se ZT . Imagem adaptada de [82].	61
10.1	Processo de fabricação do dispositivo com eletrodo de ITO: Em (a) a lâmina de ITO limpa, em (b) a deposição da camada de PBT. Em (c) a secagem à vácuo seguido por (d) evaporação do eletrodo de alumínio. . .	66
10.2	Processo de fabricação do dispositivo com eletrodo de ouro: Em (a) a lâmina de vidro limpa e silanizada, em (b) a deposição da camada de ouro. Em (c) a deposição da camada de PBT. Em (d) mostramos a secagem da amostra em vácuo seguido por (e) evaporação dos eletrodo de alumínio. . .	67
10.3	Dispositivo termoelétrico (a) representação do dispositivo completo e (b) dispositivo real sem o eletrodo superior.	68

10.4 (a) Esquema de medidas representando o posicionamento dos termopares e a estrutura do sistema de aquecimento. (b) Foto do esquema de medidas acoplado a uma estrutura de microscópio. O destaque em amarelo mostra onde estão os termopares e a sonda.	70
10.5 Circuito ao qual o dispositivo é conectado.	70
11.1 Perfilometria do PBT depositado sobre ouro.	73
11.2 Perfilometria do PBT depositado sobre ITO.	74
11.3 Ajuste do polinômio de quinta ordem para (a) medida de temperatura, cujo coeficiente de determinação (<i>R-Square</i>) vale 0,999. No <i>inset</i> o zoom na mesma curva, e (b) medidas de diferença de potencial, com coeficiente de determinação 0,992.	75
11.4 (a) Medidas da diferença de temperatura e (b) medidas de diferença de potencial, para diferentes espessuras, ambas sobre o eletrodo de ITO.	76
11.5 (a) Coeficiente de Seebeck em função da temperatura do eletrodo inferior para diferentes espessuras e (b) representação do níveis de energia do dispositivo. O eletrodo em vermelho representa o eletrodo mais quente, e o eletrodo em azul, o mais frio.	77
11.6 (a) Medidas da diferença de temperatura e (b) medidas de diferença de potencial, para diferentes espessuras, na estrutura Au/PBT/Al.	78
11.7 (a) Coeficiente de Seebeck em função da temperatura do eletrodo inferior para diferentes espessuras e (b) representação do níveis de energia do dispositivo. O eletrodo em vermelho representa o eletrodo mais quente, e o eletrodo em azul, o mais frio.	79
11.8 (a) Medidas da diferença de temperatura e (b) medidas de diferença de potencial, para diferentes espessuras.	80
11.9 (a) Coeficiente de Seebeck em função da temperatura do eletrodo inferior para diferentes espessuras e (b) representação do dispositivo e dos níveis de energia dos materiais.	80
11.10(a) Medidas da diferença de temperatura e (b) medidas de diferença de potencial, para o mesmo dispositivo em cinco diferentes ciclos de M1 a M5.	81
11.11(a) Cálculo do coeficiente de Seebeck, na mesma amostra para diferentes ciclos e (b) temperatura do eletrodo superior em função do eletrodo inferior, para os cinco ciclos, de M1 a M5, mostrando a similaridade das medidas.	82

11.12	Potência por diferença de temperatura por área do termogerador em função da resistência externa, cujo valor iguala-se ao valor da resistência interna do dispositivo, quando a potência dissipada é máxima.	83
11.13	(a) Representação dos níveis de energia para antes do contato no dispositivo à base de PBT e (b) representação do estrutura química do P3HT, utilizado como comparação.	85
11.14	(a) Medidas da diferença de potencial e (b) coeficiente de Seebeck, para o dispositivo Au/rr-P3HT/Al (vermelho) em comparação com o dispositivo Au/PBT/Al (azul).	86
11.15	(a) Medidas da diferença de potencial e (b) coeficiente de Seebeck, para o dispositivo ITO/P3HT/Al (vermelho), em comparação com o dispositivo ITO/PBT/Al (azul).	87

Lista de Tabelas

6.1	Resultados para o dispositivo monocamada para diferentes espessuras de PBT e diferentes eletrodos.	47
6.2	Resultados para diferentes concentrações do monômero BT. Na tabela M=mol/L.	48
6.3	Resultados para diferentes concentrações de RGO, na espessura de 100 nm na estrutura PBT/PBT:RGO.	50
9.1	Propriedades termoelétricas de polímeros em torno de 300 K. Adaptada de [93].	63
10.1	Coefficientes de conversão de diferença de potencial para temperatura para termopares do tipo K em uma faixa de temperaturas entre 0 e 500°C [107]	72

Sumário

Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	xiii
1 Apresentação	1
2 Conceitos preliminares	3
2.1 Polímeros conjugados	3
2.1.1 Estrutura eletrônica em compostos orgânicos	3
2.1.2 Processo de fotoexcitação em polímeros conjugados	7
2.2 Poli(2,2' - Bitiofeno)	9
2.2.1 Estrutura Geral do Polímero	9
2.2.2 Polimerização	10
2.2.3 Deposição eletroquímica	12
2.2.3.1 Potenciostato	12
2.2.3.2 Deposição do PBT	13
2.2.4 Caracterização Morfológica	14
2.2.4.1 Perfilometria	14

2.2.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	15
2.2.5	Caracterização Óptica	15
I	Aplicação em Dispositivos Fotovoltaicos	17
3	Introdução à Foeletricidade	18
3.1	A foeletricidade na história	18
3.2	Dispositivos fotovoltaicos inorgânicos	19
3.2.1	Interface metal/semicondutor	21
4	Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos	24
4.1	Estrutura geral	24
4.2	Caraterísticas elétricas	26
4.2.1	Curvas $J \times V$ e circuito equivalente	26
4.2.2	Tensão de circuito Aberto (V_{OC}) e Corrente de curto-circuito (I_{SC})	28
4.2.3	Fator de Preenchimento (FF) e Eficiência de Conversão de Energia (η)	30
5	Materiais e Métodos	32
5.1	Materiais	32
5.1.1	Eletrodos - ITO, FTO e Al	32
5.1.2	Óxido de Grafeno Reduzido (RGO)	33
5.1.3	Outras abordagens	33
5.2	Métodos	35
5.2.1	Preparação do substrato	35
5.2.2	Limpeza do substrato	36
5.2.3	Evaporação dos eletrodos metálicos	37
5.2.4	Construção dos dispositivos	38
5.2.5	Caracterização Elétrica	38
5.2.5.1	Filtro AM 1.5	38
5.2.5.2	Medidas $I \times V$	40

6	Resultados e Discussões	41
6.1	Morfologia	41
6.2	Espectroscopia de UV-Vis	44
6.3	Dispositivos Fotovoltaicos	46
6.3.1	Dispositivo nas estruturas ITO/PBT/Al e FTO/PBT/Al	46
6.3.2	Dispositivo na estrutura ITO/PBT/PBT:RGO/Al	49
7	Conclusões	53
II	Aplicação em Dispositivos Termoelétricos	54
8	Introdução à Termoeletricidade	55
8.1	A termoeletricidade na história	55
8.2	Corrente elétrica provocada por um gradiente de temperatura e Efeito Seebeck	56
8.3	Estrutura dos dispositivos comerciais	60
9	Dispositivos Termoelétricos Orgânicos	62
10	Materiais e Métodos	65
10.1	Materiais	65
10.2	Métodos	66
10.2.1	Dispositivo com eletrodo de ITO	66
10.2.2	Dispositivo com eletrodo de ouro	66
10.2.3	Gerador termoelétrico	67
10.2.4	Caracterização termoelétrica	68
10.2.5	Conversão Tensão-Temperatura	71
11	Resultados e Discussões	73
11.1	Morfologia	73
11.2	Dispositivos Termoelétricos	74
11.2.1	Dispositivo com eletrodo de ITO	74

11.2.2 Dispositivo com eletrodo de Au	77
11.2.3 Dispositivo Completo (TEG)	79
11.2.4 Hipótese para o comportamento dual do PBT	83
12 Conclusões	88
13 Propostas de Trabalhos Futuros	89
Bibliografia	90
A Símbolos e Acrônimos	100
A.1 Lista de Símbolos	100
A.2 Lista de Acrônimos	101

Apresentação

A necessidade de geração de energia em nível mundial alcança, a cada ano, níveis mais elevados devido a fatores como crescimento populacional, econômico e industrial [1]. Países desenvolvidos, em diversos casos, têm seu suporte energético baseado na extração de combustíveis fósseis ou via produção termonuclear [2]. O gráfico abaixo mostra as fontes de produção energética de uma série de países. Ele mostra que os combustíveis fósseis ainda são a principal fonte de energia na maior parte do mundo, e que outras fontes energéticas são utilizadas como meios terciários de produção de energia.

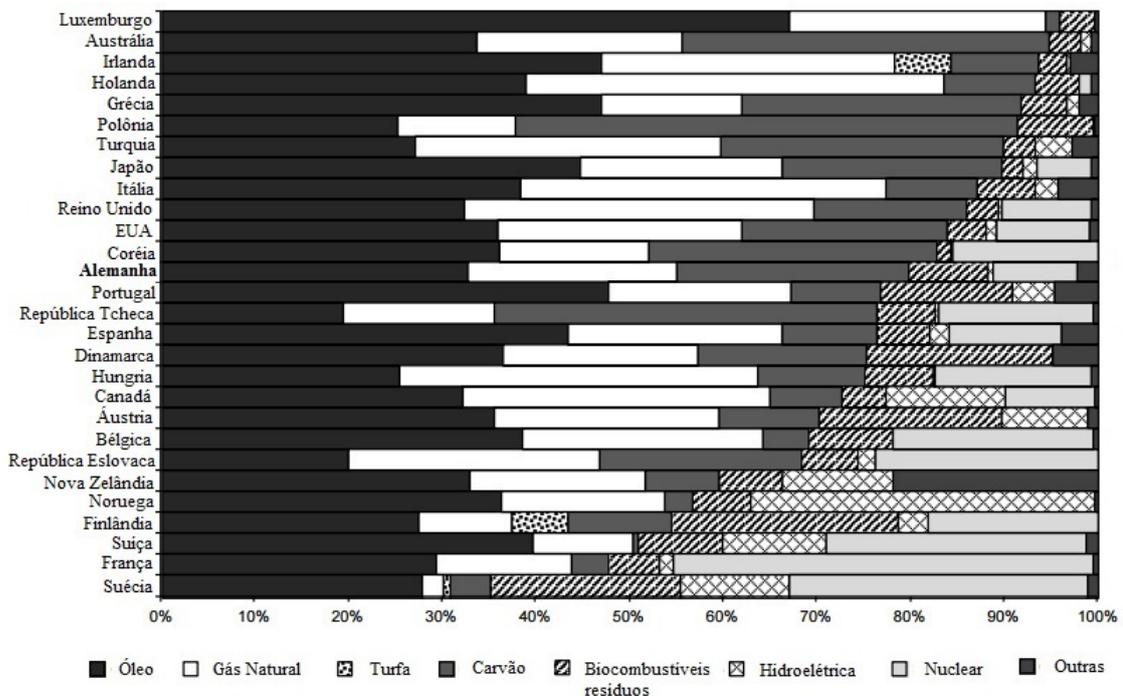


Figura 1.1: Fontes energéticas em diversos países. Adaptado de Energy Policies of IEA Countries - Germany 2013 Review [2].

Da mesma maneira, países subdesenvolvidos ou em desenvolvimento, como é o caso do Brasil, baseiam sua produção também em recursos naturais não renováveis. No caso do Brasil, por exemplo, a exploração vigorosa do potencial hídrico para a extração de energia é evidente, representando cerca de 66% do consumo total brasileiro [3], segundo dados da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). A Figura 1.2 mostra as principais fontes de energéticas instaladas (Figura 1.2a) e os planos de instalação (Figura 1.2b) no Brasil.

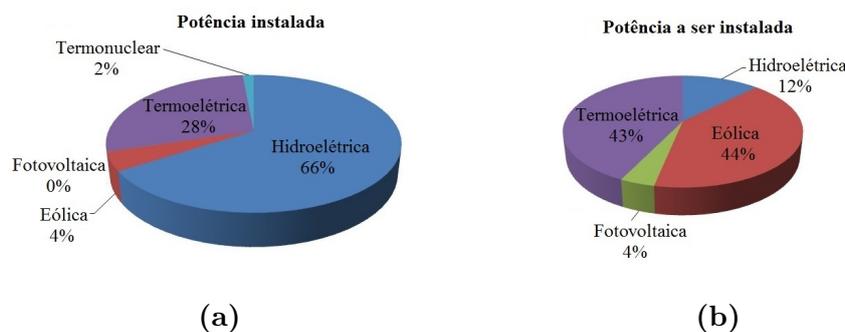


Figura 1.2: (a) Potencial energético já instalado em território brasileiro e (b) potencial energético a ser instalado em território brasileiro [3].

É fácil notar que o Brasil ainda investe muito pouco em fontes não poluentes, haja vista que o impacto ambiental causado por hidroelétricas é bastante considerável [4, 5]. Notoriamente, a energia fotovoltaica no país é praticamente insignificante. Os planos de instalação não ultrapassam 4%, como indicam as progressões de instalação mostradas na Figura 1.2b. A demanda energética cresce à medida que a indústria cresce, e também a população de um país aumenta, de modo que o desenvolvimento de fontes secundárias é necessário para suprir ou substituir fontes usuais, tais como as citadas anteriormente.

Apresentado esse problema de âmbito mundial, justifica-se a relevância da tentativa de desenvolver e estudar novas formas de produção energética. O presente trabalho vem, portanto, a somar neste sentido, onde procuramos estabelecer duas vias que podem ser percorridas no sentido de diversificar a produção de energia. Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar dois dispositivos orgânicos geradores de energia elétrica, as células solares e os geradores termoelétricos. Para tanto, fazemos uso de um polímero orgânico como camada ativa, o Poli(2,2' - bitiofeno) (PBT).

O texto foi organizado da seguinte maneira: no Capítulo 2 discutiremos as propriedades gerais de polímeros orgânicos semicondutores como o PBT. Além disso, abordaremos os procedimentos, equipamentos e configurações experimentais utilizadas na fabricação dos filmes, bem como as técnicas pelas quais os caracterizamos. Posteriormente ao Capítulo 2, o trabalho estará dividido em duas partes, a primeira relacionada a aplicação do material em dispositivos fotovoltaicos e a segunda relacionada à aplicação desse polímero em dispositivos termoelétricos.

Conceitos preliminares

2.1 Polímeros conjugados

Polímeros são materiais compostos por várias unidades de repetição, os *meros*. Historicamente suas primeiras aplicações foram como isolantes, onde esses materiais ganharam notoriedade, sendo largamente utilizados. Em 1977 um grupo de pesquisadores descobriu que a condutividade do poliacetileno, quando dopado com iodo (I), poderia chegar a valores de aproximadamente 3,8 kS/m [6]. Esta descoberta abriu uma nova área de aplicações, a eletrônica orgânica, uma vez que este valor é comparável ao de alguns semicondutores inorgânicos. A descoberta dos polímeros condutores rendeu a Hideki Shirakawa, Alan G. MacDiarmid e Alan J. Heeger o Prêmio Nobel de Química, no ano de 2000 [7].

A seguir descrevemos algumas das propriedades eletrônicas destes polímeros, chamados de *polímeros conjugados*. Polímeros conjugados, por essência, são polímeros cuja insaturação (dupla ou tripla ligação) é alternada na cadeia polimérica. Dentro desta classe estão os polímeros semicondutores, que apresentam propriedades eletrônicas interessantes e que possibilitam a aplicação na eletrônica orgânica.

2.1.1 Estrutura eletrônica em compostos orgânicos

Compostos orgânicos são assim denominados por serem basicamente compostos por carbono (C). Desta maneira, em polímeros orgânicos a cadeia principal é composta, em sua maioria, por átomos de carbono ligados por meio de ligações covalentes, onde estão situadas as insaturações, citadas anteriormente.

O carbono, cuja configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^2$, realiza ligações por meio de um processo chamado de *hibridização de orbitais*. Os quatro últimos elétrons da camada de

valência são capazes de realizar ligações, o que ocorre por meio da interação das funções de onda de dois elétrons provenientes de dois diferentes átomos. No entanto, a ligação entre átomos requer que ambos se rearranjam em novos orbitais que são capazes de suportar a mesma quantidade inicial de elétrons. Esta reorganização dos orbitais atômicos é chamada de hibridização. Existem três tipos principais de hibridização que ocorrem no carbono, a sp , a sp^2 e a sp^3 [8].

Hibridização sp : Esta hibridização ocorre através da interação de um orbital s (simetria esférica) com um único orbital p (simetria de alteres). O resultado desta interação são dois novos orbitais sp que são descritos pela soma e pela diferença dos dois orbitais iniciais e são separados por um ângulo de 180° :

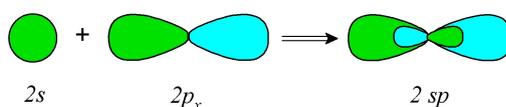


Figura 2.1: Hibridização sp do átomo: A interação se dá com apenas um orbital p , formando dois novos orbitais.

Hibridização sp^2 : Nesta hibridização ocorre a interação entre um orbital s e dois orbitais p , comumente definidos como p_x e p_y , de modo que p_z não interage:

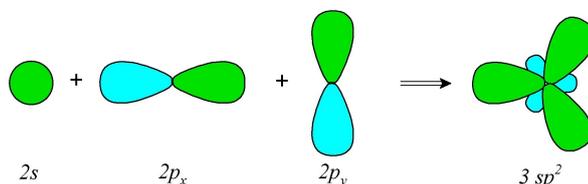


Figura 2.2: Hibridização sp^2 do átomo: A interação ocorre entre os orbitais s e os orbitais p_x e p_y . Os novos orbitais formados têm um ângulo de 120° entre si e estão dispostos no plano xy . O orbital p_z permanece intacto na direção z , que não está representada nesta figura.

Hibridização sp^3 : Para a formação do orbital sp^3 um orbital s interage com as três componentes de um orbital p formando quatro novos orbitais, conforme mostra a Figura 2.3.

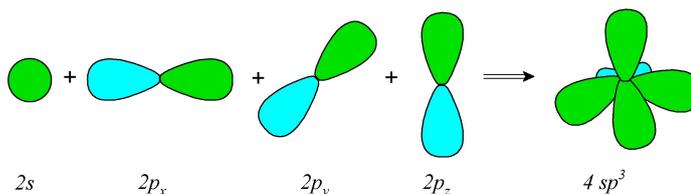


Figura 2.3: Hibridização sp^3 : A interação entre um orbital s e as três componentes de um orbital p formando quatro orbitais sp^3 com ângulo de $109,5^\circ$ entre eles.

Ainda que existam essas três hibridizações¹, do ponto de vista da eletrônica orgânica, a mais importante delas é a sp^2 , pois ela é a responsável pela formação das insaturações comentadas acima e que dão a alguns polímeros o caráter semicondutor.

Para que dois átomos de carbono se liguem através de uma dupla ligação, é necessário que ambos estejam hibridizados na forma sp^2 . Como mostra a Figura 2.2, esta forma híbrida tem três orbitais igualmente espaçados, de modo que, é energeticamente favorável que a ligação ocorra entre dois orbitais de dois átomos diferentes pela sobreposição direta na forma $C(sp^2)-C(sp^2)$. Os dois orbitais sp^2 excedentes de cada átomo realizam ligações com outros átomos, mais comumente hidrogênio.

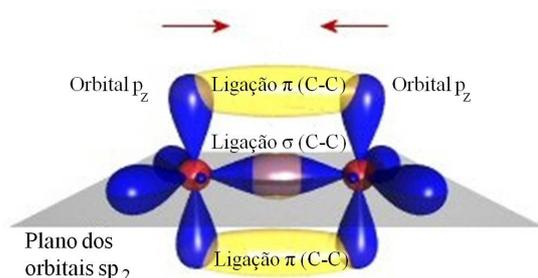


Figura 2.4: Ligação entre dois átomos de carbono com hibridização sp^2 : As ligações C-H são apenas do tipo σ , já na dupla ligação C=C ocorrem as ligações do tipo σ e do tipo π , realizadas entre os orbitais hibridizados e entre os orbitais p_z não hibridizados, respectivamente. Imagem adaptada de [9].

Conforme mostra a Figura 2.4, além das ligações realizadas entre os orbitais hibridizados que dão origem às ligações do tipo σ , os orbitais p_z de cada átomo, que não sofreram hibridização, realizam ligações do tipo π entre eles. Essas ligações são mais fracas, com energia de ligação da ordem de 2 eV, enquanto que a ligação σ tem energia em torno de 4,5 eV [8].

Quando colocados em contato, a descrição dos estados energéticos desses átomos não pode ser considerada de maneira discreta, sendo necessário adicionar as contribuições de cada átomo e descrevê-lo como uma molécula. A descrição do comportamento da ligação de dois átomos se dá pela Teoria do Orbital Molecular. Os elétrons podem ser descritos por uma função de onda. Quando esses participam de uma ligação, a interação pode ser descrita pela combinação linear das duas funções de onda iniciais. A soma das funções de onda iniciais gera os orbitais ligantes, enquanto que a subtração das mesmas gera os orbitais antiligantes [10].

A Figura 2.5 mostra que, ao se ligarem, os átomos assumem uma condição energética menor nos orbitais ligantes do que quando separados. Por outro lado, o orbital antiligante (σ^*) possui uma energia maior do que a energia inicial. Ainda assim, é energeticamente

¹Existem outras hibridizações que não foram abordadas neste texto, uma vez que essas são as mais importantes na discussão dos conceitos de polímeros condutores.

favorável para os átomos realizarem ligações, uma vez que a energia total da molécula é menor do que a soma das energias totais de cada átomo. A combinação linear é válida para os dois tipos de ligação, σ e π . No entanto, para polímeros condutores ou semicondutores umas das suas principais propriedades eletrônicas é ditada pela diferença de energia entre o orbital molecular ligante (π) e antiligante (π^*) do orbital atômico p_z . É comum denominar de **HOMO**² o orbital molecular π e de **LUMO**³ o orbital molecular π^* .

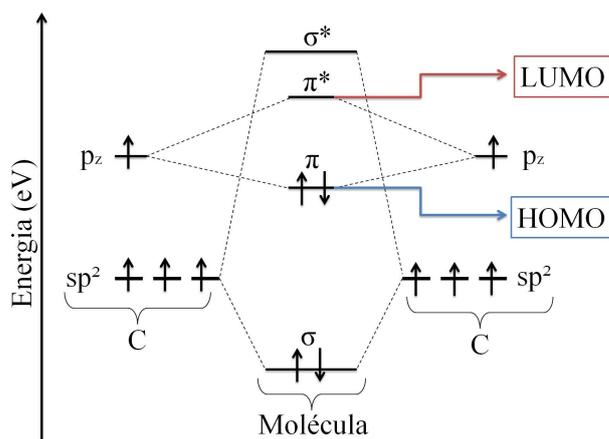


Figura 2.5: Diagrama de energia para a mesma molécula mostrada na Figura 2.4. Quando os átomos de carbono se aproximam e formam a molécula ocorre a formação dos orbitais moleculares ligantes (σ e π) e antiligantes (σ^* e π^*). A energia total da molécula é menor do que a soma das energias iniciais.

A diferença entre o HOMO e o LUMO é conhecida, assim como nos semicondutores inorgânicos, como *gap* de energia dos polímeros semicondutores. O conceito de polímero semicondutor pode, desta forma, ser igualmente definido. Polímeros semicondutores são, tipicamente, materiais poliméricos cujos valores de *gap* estão em entre 0,8 e 4 eV [11].

Na Figura 2.5 representamos como HOMO e LUMO os orbitais moleculares π e π^* , e neste caso estes têm valores bem definidos, uma vez que se trata de uma molécula apenas. É comum a literatura citar valores de HOMO e LUMO para uma série de polímeros semicondutores. Entretanto, nestes casos esses valores podem depender de diversos fatores. O HOMO e o LUMO estão diretamente relacionados à delocalização do elétron da ligação π na molécula. Portanto, para cadeias lineares, por exemplo, a energia de *gap* tende a diminuir com o aumento do comprimento da cadeia e a aumentar em casos onde o comprimento é reduzido. Esse fenômeno faz com que seja impossível definir valores exatos de HOMO e LUMO. Os valores medidos experimentalmente, por exemplo, são uma média do que acontece de maneira global no filme polimerizado.

É ainda comum associar-se o HOMO à banda de valência e o LUMO à banda de condução dos semicondutores inorgânicos. Esta aproximação ajuda na compreensão dos fenômenos físicos que ocorrem nestes materiais que são, em alguns casos, parecidos com o caso inorgânico. Porém, deve-se ter em mente que esta aproximação não retrata a realidade dos semicondutores orgânicos. Isso porque nos semicondutores inorgânicos a

²Do inglês Highest Occupied Molecular Orbital (orbital molecular ocupado de maior energia).

³Do inglês Lowest Unoccupied Molecular Orbital (orbital molecular desocupado de menor energia).

estrutura periódica das ligações leva ao surgimento de bandas energéticas contínuas, a banda de valência e a banda de condução. Já nos semicondutores orgânicos, o que se têm são valores discretos, chamados de HOMO e LUMO.

Como mencionado anteriormente, em um filme polimérico os valores de HOMO e LUMO variam consideravelmente, e não é possível estabelecer valores específicos. Na Figura 2.6 é possível perceber que assume-se uma distribuição gaussiana para esses valores, que normalmente dependem, por exemplo, do comprimento das cadeia polimerizadas, da estrutura da molécula, do grau de desordem estrutural e homogeneidade da vizinhança molecular. A densidade de estados ($D(E)$), que é o número de estados energéticos por intervalo de energia, assume a forma gaussiana para polímeros semicondutores. Essa hipótese é baseada na observação de espectros ópticos com este formato [12]. Na figura ainda é possível perceber o surgimento de níveis adicionais, ali mencionados como defeitos estruturais ou químicos. Estes defeitos estão relacionados a níveis que surgem como armadilhas no processo de excitação de cargas do HOMO para o LUMO, dificultando, desta forma, o processo.

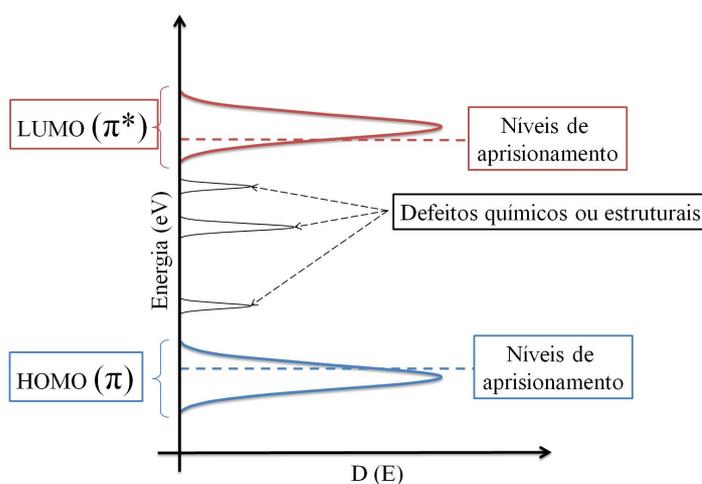


Figura 2.6: Distribuição dos níveis HOMO e LUMO.

2.1.2 Processo de fotoexcitação em polímeros conjugados

Abordaremos aqui o processo de excitação através da luz em polímeros semicondutores, cujos valores de *gap* permitem que esse processo ocorra dentro do espectro visível. Neste âmbito uma das principais classes de polímeros são os derivados de tiofeno, como é o caso do PBT, que foi utilizado neste trabalho.

De modo geral a fotoexcitação dentro do espectro visível pode ocorrer das seguintes maneiras:

- Transições $\pi \rightarrow \pi^*$: É a mais comum e ocorre para valores de energia dentro do espectro visível. No caso do PBT esse valor está em torno de 2,35 eV e corresponde ao pico de absorção em torno de 480 nm. Para o politiofeno (PT), por exemplo, esse valor é praticamente o mesmo, dada a similaridade estrutural dos dois polímeros [13].
- Transições $n \rightarrow \pi^*$: Ocorre entre elétrons que não realizaram ligações (n) e a banda π^* . Essa transição é mais difícil de ser observada e, normalmente, sua intensidade é consideravelmente menor.

A molécula polimérica, inicialmente no estado fundamental, absorve um fóton com energia $E \geq h\nu$. Essa excitação, quando de energia maior do que a necessária para levar um elétron do HOMO para o LUMO, é dissipada na rede por meio de interações vibracionais. O diagrama da Figura 2.7 mostra as possibilidades para a um elétron excitado. Estas possibilidades são probabilísticas e no caso de células solares, o elétron deve ser coletado antes que sofra esses processos [10], exceto os processos de conversão interna.

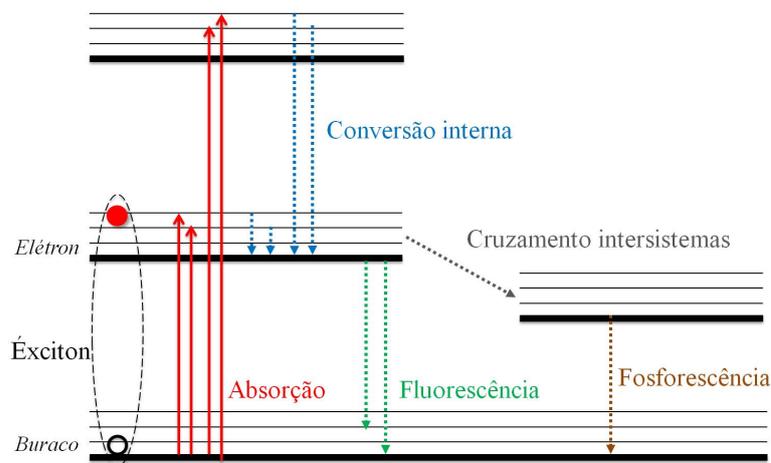


Figura 2.7: Diagrama de Perrin-Jablonski: Processos internos pós absorção da luz. A figura ainda representa a formação do éxciton.

Uma vez excitado, o elétron passa a interagir com o buraco que permanece no HOMO. Esta interação é, normalmente, bastante considerável, uma vez que para os polímeros a constante dielétrica é baixa (<4) fazendo com que a interação coulombiana seja elevada. Essa interação entre o buraco e o elétron no LUMO e no HOMO, respectivamente, é chamada de *éxciton*. O éxciton tem um tempo de vida característico que é igual ao tempo de decaimento e relaxação do elétron. Dada a mobilidade do polímero e o tempo de vida do éxciton é possível calcular o comprimento de difusão do éxciton, que corresponde à distância percorrida pelo elétron a partir da aplicação de um campo elétrico [14].

No caso do PBT, assim como demais derivados do tiofeno, a excitação se dá pela transição do sistema na forma aromática para a forma quinoidal (Figura 2.8). Diferentemente de polímeros como o poliacetileno, onde o estado fundamental é degenerado, possuindo duas estruturas com o mesmo valor energético, o PBT é dito um polímero não degenerado no estado fundamental. Não há outra conformação da cadeia que possua a mesma energia, tal qual a conformação aromática. Quando excitado, o polímero passa para a forma quinoidal que possui uma energia mais elevada do que a forma aromática [15, 16].

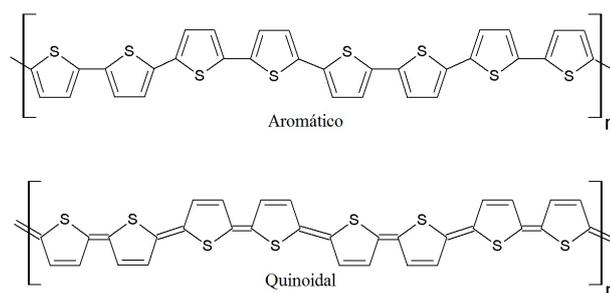


Figura 2.8: PBT na forma aromática e quinoidal.

Uma grande quantidade de quasi-partículas podem ser formadas no estado fundamental não degenerado de polímeros conjugados. Uma delas é o éxciton, essa quasi-partícula formada da interação de um elétron e um buraco causa uma deformação na cadeia, levando-a à forma quinoidal. Quando localizado, o éxciton recebe o nome de éxciton de Frenkel, e quando delocalizado, se estendendo ao longo de muitas moléculas, por exemplo, é chamado de éxciton de Mott-Wannier [15].

2.2 Poli(2,2' - Bitiofeno)

2.2.1 Estrutura Geral do Polímero

Este trabalho foi desenvolvido a partir da confecção dos dois tipos de dispositivos tendo como camada ativa o PBT. Este polímero é um dos polímeros cujas propriedades são conhecidas por apresentar efeitos fotovoltaicos. Por outro lado, as propriedades termoelétricas tanto do PBT, quanto dos demais derivados são pouco conhecidas até o momento.

Um dos objetivos iniciais do trabalho foi a deposição eletroquímica de nanopartículas, que deveriam ser depositadas em forma de compósito com o polímero. Assim, o PBT foi escolhido justamente por ser depositado por esta técnica. Outras opções, como o politiofeno, apresentam potenciais de oxidação mais elevados, o que pode levar a maior presença

de defeitos. Além disso, o PBT foi escolhido por ser uma variação relativamente barata, quando comparado a outros tiofenos, como o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), por exemplo.

Os tiofenos são cadeias heterocíclicas aromáticas que dão origem a polímeros do tipo *p*. Os meros tiofênicos apresentam quatro átomos de carbono e um átomo de enxofre (S), formando um pentágono, cuja composição química é C_4H_4S . O tiofeno foi descoberto em 1883 pelo alemão V. Meyere e desde então ele e seus derivados vêm sendo largamente estudados devido às possibilidades de aplicação.

O bitiofeno (BT), derivado do tiofeno, é uma das mais simples variações do seu precursor. Apresenta dois anéis tiofênicos ligados entre si. A Figura 2.9 representa o monômero do BT. Na Figura 2.9a é possível perceber que a cadeia tem uma torção intrínseca que está relacionada ao estado energético mais estável. A formação do éxciton, que leva à estrutura quinoidal, faz com que a cadeia perca esta torção natural, retornando ao estado normal depois do decaimento, ou coleta do éxciton [16].

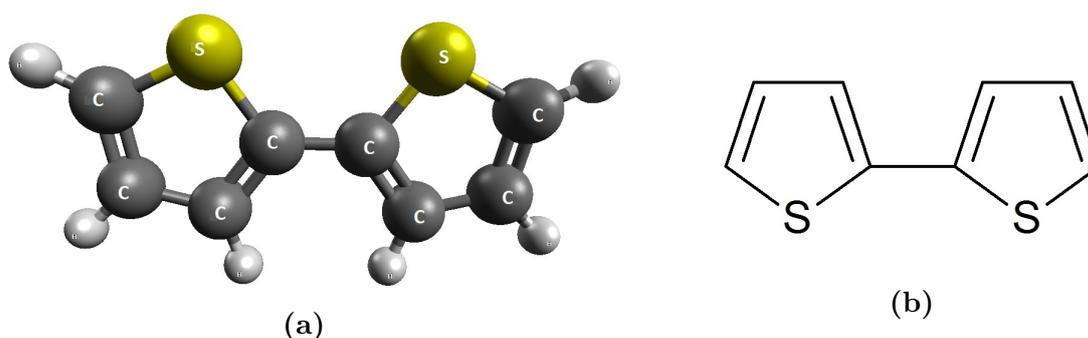


Figura 2.9: A figura mostra o monômero do BT em (a) uma representação 3D e (b) uma estrutura geral.

Um dos fatores limitantes em relação ao BT assim como ao politiofeno (PT) é o fato de que ambos são insolúveis quando polimerizados e sua polimerização dá-se apenas através de reações eletroquímicas. O processo de síntese envolve a aplicação de potenciais de oxidação que permitem a formação de cadeias. No entanto, esse processo pode favorecer o que é conhecido na literatura como “paradoxo do tiofeno”: ao utilizar-se de potenciais muito elevados para a polimerização, estes acabam oxidando o polímero de maneira irreversível, degradando-o. Portanto, o próprio processo de polimerização, pode, se não bem controlado, degradar a cadeia [17].

2.2.2 Polimerização

O processo de polimerização do bitiofeno, assim como os demais derivados do tiofeno, se dá pela oxidação do monômero. A oxidação é provocada pelo potencial positivo aplicado

no eletrodo de deposição, que para o bitiofeno é em torno de 1,3 V. Esse potencial quebra uma das ligações π presentes no anel tiofênico, arrancando um elétron (Figura 2.10 (I)). Assim, um dos carbonos da cadeia fica com uma falta de elétron (normalmente na posição α^4) e o carbono da posição β fica com um elétron livre (II). Ao aproximar-se de outro monômero (III) o anel que sofreu oxidação causa um processo de substituição eletrofílica no monômero integral e se liga com ele, quebrando a ligação π também no monômero secundário. O dímero agora possui um elétron livre no monômero primário e uma falta de elétron no monômero secundário (IV). O elétron livre é perdido pelo potencial aplicado (V) gerando duas faltas de elétron no dímero (VI). Essas faltas são supridas por dois elétrons doados pelos hidrogênios da cadeia. Assim, o dímero passa a ter dois hidrogênios positivamente carregados ($2H^+$) (VII). Por um processo chamado deprotonação esses dois hidrogênios são liberados (VIII), deixando os dois anéis prontos para reestabelecer as duas ligações π anteriormente perdidas (IX), e em (X) o dímero está completamente formado. Deste ponto em diante o processo se repete no dímero e assim por diante, levando à formação da cadeia polimérica [18]. Aqui, utilizamos o PT para exemplificar o processo, mas para o PBT, a polimerização ocorre de maneira bastante similar.

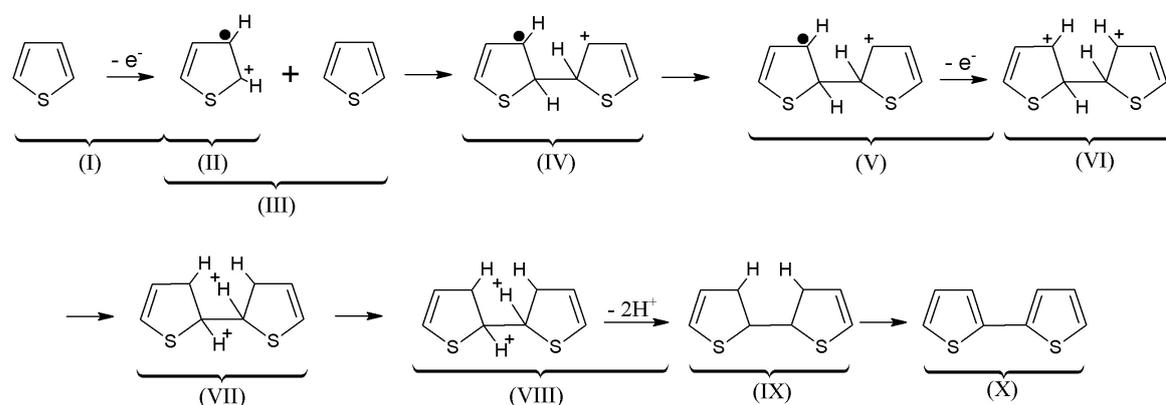


Figura 2.10: Processo de polimerização dos tiofenos [18].

A ligação dos dois monômeros pode ocorrer também entre as posições ($\beta - \beta'$) ou ($\alpha - \beta'$), o que pode ser observado via Espectroscopia de infravermelho (FTIR) [19]. No entanto, estas não são tão frequentes, embora não possam ser ignoradas. Ligações desta forma não são desejáveis no filme, uma vez que suas propriedades eletrônicas são inferiores quando comparadas às ligações do tipo ($\alpha - \alpha'$). A condutividade elétrica, por exemplo, depende da estereoregularidade do polímero, que por sua vez tem uma grande dependência com a predominância de ligações do tipo ($\alpha - \alpha'$) [20].

⁴Em moléculas orgânicas, a posição α refere-se ao primeiro carbono contado a partir de um grupo funcional, no caso do tiofeno, contado a partir do enxofre (S). A posição β refere-se ao segundo carbono, considerando a mesma regra.

2.2.3 Deposição eletroquímica

2.2.3.1 Potenciostato

A deposição eletroquímica de polímeros é bastante conhecida e baseia-se na utilização de um potenciostato. Este equipamento é responsável por fornecer a energia necessária à oxidação do monômero em questão. O potenciostato é composto por três eletrodos: WE, RE e CE, cujas siglas significam, respetivamente, do inglês *Work Electrode*, *Reference Electrode* e *Counter Electrode*. O eletrodo de trabalho (WE), o eletrodo de referência (RE) e o contra eletrodo (CE) estão representados no esquema da Figura 2.11. Nesta figura mostramos o funcionamento básico de um potenciostato e como ele controla a tensão nos eletrodos.

Este dispositivo utiliza dois amplificadores operacionais, o primeiro deles, conectado ao eletrodo de referência (RE) na entrada inversora. Para que o potencial se mantenha constante na solução nenhuma corrente deve fluir no eletrodo de referência. Quando ocorre uma alteração neste potencial o eletrodo de referência transmite essa informação para o amplificador que corrige o potencial aplicado no contra eletrodo (CE), mantendo um comportamento constante durante a deposição. Se não há alteração no potencial da solução o potencial entregue pelo amplificador é praticamente o potencial de entrada, uma vez que os amplificadores utilizados têm um ganho bastante baixo.

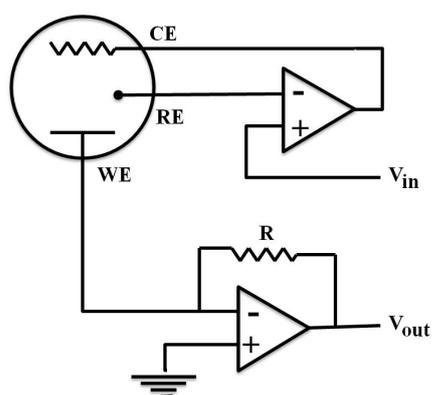


Figura 2.11: Representação esquemática de um potenciostato.

O segundo amplificador é conectado ao eletrodo de trabalho também na entrada inversora. Isso significa que a corrente receberá uma análise através do resistor presente no circuito. Se o potencial do WE cresce demasiadamente a saída será dominada por um potencial negativo, já que a entrada é inversora, esse potencial será colocado no circuito novamente, fazendo com que o potencial final diminua. O mesmo acontece para casos onde o potencial decresce demasiadamente [21].

Há varias maneiras de utilizar o potenciostato.

Neste trabalho todos os filmes foram depositados a partir da função galvanostática. Nesta, o equipamento controla a corrente elétrica que é aplicada entre o contra eletrodo (CE) e o eletrodo referência (RE) e registra o potencial gerado no eletrodo de trabalho. Essencialmente o processo é o mesmo que o descrito no caso potenciostático. No entanto, neste modo a corrente é controlada. O controle é feito através do RE, pois medir o potencial do eletrólito na superfície do eletrodo de trabalho é

difícil, devido às reações eletroquímicas que ocorrem naquela região. Assim, os materiais utilizados como RE devem possuir um potencial eletroquímico estável para a faixa de potenciais utilizados na deposição. O controle do potencial é essencial, pois, como citado anteriormente, potenciais muito altos podem causar oxidações irreversíveis no monômero, fazendo com que o mesmo perca suas propriedades estruturais e conseqüentemente altere o comportamento eletrônico do material [22, 23].

2.2.3.2 Deposição do PBT

A partir de uma solução composta de 0,1 M de LiClO₄ como eletrólito, 0,05 M de 2,2' - bitiofeno e carbonato de propileno como solvente [24] foram depositados filmes em uma célula eletroquímica montada na seguinte estrutura:

- WE → ITO⁵, FTO⁶ ou ouro (Au);
- CE → platina (Pt);
- RE → prata (Ag).

Foram estudadas também diferentes concentrações para o monômero e para o eletrólito na solução. Quando diferente do que foi exposta, a concentração será informada. O solvente, o monômero e o eletrólito foram adquiridos da Sigma Aldrich.

Para garantir a completa solubilização dos componentes, a solução foi agitada em um agitador magnético durante 15 minutos. Estudos realizados com este polímero indicam que a espessura dos filmes poliméricos nesta estrutura pode ser controlada pelo tempo de aplicação da corrente [24]. Neste trabalho foram otimizadas as espessuras de modo a obter os melhores resultados possíveis. Uma vez que o modo de deposição era galvanostático, a corrente foi estabelecida em 1 mA. Esta quando aplicada à solução descrita acima, gera um potencial de aproximadamente de 1,2 a 1,3 V, que está de acordo com os valores apresentados pela literatura para a polimerização do 2,2'-bitiofeno.

O processo de desdopagem dos filmes foi realizado na mesma solução aplicando-se uma polarização contrária, -0,2 V, pelo mesmo tempo de deposição. Esse processo visa remover os íons de lítio que são depositados junto com o polímero. É possível constatar a remoção destes íons observando a mudança de cor do azul, para filmes dopados, para um tom avermelhado, para filmes desdopados [25].

⁵Do inglês Indium Tin Oxide (Óxido de índio-estanho).

⁶Do inglês Fluorine doped Tin Oxide (Óxido de estanho dopado com flúor.)

As amostras cuja camada ativa era baseada no compósito PBT:RGO foram depositadas exatamente da mesma maneira, exceto que uma vez pronta a solução, adicionava-se a concentração desejada de RGO e mantinha-se a mesma agitando por duas horas em um dispersor a uma velocidade de ≈ 14500 rpm. A solução ainda era agitada por mais trinta minutos em banho ultrassônico (40 kHz) com o intuito de garantir a completa dispersão do RGO.

Todas as deposições e desdopagem foram realizadas utilizando o potenciostato MQPG-01 da Microquímica.

2.2.4 Caracterização Morfológica

2.2.4.1 Perfilometria

As propriedades dos dispositivos são, em geral, bastante dependentes da morfologia do filmes, assim como da espessura de cada camada. Neste trabalho realizamos o estudo dessas duas propriedades utilizando um perfilômetro BRUKER Dektak XT, do qual é possível extrair tanto o valor da espessura quanto o perfil da superfície no que se refere a rugosidade, por exemplo, que é também um fator importante em células solares.

O funcionamento do perfilômetro baseia-se na acoplamento de um ponta de diamante a um transformador linear diferencial variável (LVDT). Os LVDTs são transdutores eletromecânicos construídos a partir de três bobinas e um núcleo. No perfilômetro, a ponta é ligada ao núcleo, que provoca variações no LVDT, o sinal é processado gerando um perfil da superfície. Na Figura 2.12b mostramos um perfil típico gerado pelo equipamento. A análise da superfície é feita fazendo a ponta deslizar sobre a superfície com a aplicação de uma força controlada. O procedimento pode ser repetido várias vezes com uma distância estabelecida entre cada traço, gerando uma representação 3D da superfície. Nas perfilometrias analisadas utilizamos uma ponta de diamante de raio $2 \mu\text{m}$, aplicando uma força de $9,8 \mu\text{N}$ sobre a amostra.

A Figura 2.12a mostra o esquema de como as medidas de espessuras são realizadas. A amostra é submetida a um risco mecânico. A ponta percorre a região perpendicularmente ao risco, que gera uma variação bastante perceptível no perfil registrado (Figura 2.12b). O software do equipamento calcula a diferença entre o sinal da parte recoberta com o filme e o sinal do substrato, gerando o valor da espessura do filme.

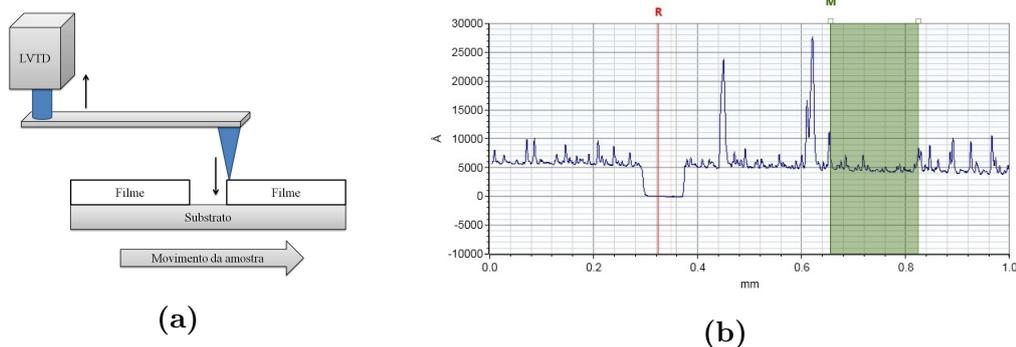


Figura 2.12: (a) Esquema de medida da espessura, a região entre as duas quantidades de filme refere-se ao risco mecânico e (b) Perfil gerado: a linha em vermelho representa o zero e a partir da região em verde é possível fazer uma média da espessura do filme.

2.2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV são feitas a partir da exposição de uma região da amostra a um feixe de elétrons de alta energia. Esses passam por um série de colimadores eletromagnéticos até que atinjam a forma de um feixe concentrado, e são então acelerados em direção à amostra. Os elétrons que atingem a amostra podem sofrer uma série de processos dos quais podem ser extraídas uma série de informações. Elétron secundários são os responsáveis pelas imagens da superfície (MEV) que serão apresentadas.

Neste trabalho, foram feitas imagens através de MEV de filmes depositados sobre ITO nas estruturas PBT e PBT:RGO. Utilizamos o equipamento TESCAN VEGAS3 LM de propriedade da Pontifícia Universidade Católica - Paraná (PUC-PR). As configurações de cada imagem estarão discutidas nos resultados.

2.2.5 Caracterização Óptica

A caracterização óptica dos filmes de PBT e dos filmes do composto PBT:RGO foi realizada via espectroscopia de UV-Vis. Esta técnica está baseada nas propriedades de absorção do material. Através de uma varredura dos comprimentos de onda dentro do espectro visível e, em alguns casos, para faixas mais amplas de comprimentos de onda, o equipamento registra em quais valores o material absorve a luz emitida. No caso de aplicação em fotovoltaicos, por exemplo, é bastante útil conhecer o espectro de absorção, pois assim é possível entender qual a energia relacionada aos éxcitons que estão sendo gerados quando o dispositivo é submetido a luz solar. Outro ponto é que a banda de absorção deve ser a maior possível, pois isso gera um melhor aproveitamento da energia fornecida pelo sol.

Os espectros mostrados para os filmes poliméricos foram efetuados em um espectrofotômetro SHIMADZU UV-2401 PC no laboratório multi-usuário do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Parte I

Aplicação em Dispositivos Fotovoltaicos

Introdução à Foeletricidade

3.1 A foeteletricidade na história

Datado de 1839, o efeito fofovoltaico foi descoberto por Edmond Becquerel (1820-1891), físico francês que focava seus trabalhos no estudo de sólidos e eletrólitos, mas principalmente nas características elétricas que estes apresentavam. Ele observou que quando expostas à luz, placas metálicas de platina ou de prata imersas em uma solução adequada geravam uma pequena diferença de potencial, provocando uma corrente elétrica [26, 27]. Embora essa descoberta tenha ocorrido ainda na década de 1839, somente em 1876 novos trabalhos a respeito da produção de corrente elétrica por materiais foram publicados. Nesta data, W. G. Adams e R. Day publicaram um artigo que descrevia uma série de experimentos com selênio, relatando a foeteletricidade deste material [28].

A ideia de que células solares podem substituir as formas convencionais de produção de energia foi, primordialmente, colocada por Fritts [27]. Ele construiu a primeira célula solar de selênio em 1883 e previu que elas poderiam mudar o cenário energético. Suas células atingiram cerca de 1% de eficiência [29], o que já representava um grande avanço para a época, ainda que a física da foeteletricidade não fosse compreendida até o momento. A interação da luz com os materiais foi descrita apenas anos mais tarde com os trabalhos de Albert Einstein, em 1905.

Alguns avanços ocorreram nas décadas subseqüentes, mas somente em 1971, Russell Shoemaker Ohl (1898-1987) patenteou a primeira célula de silício, esta com eficiência abaixo de 1% [30], cujo reconhecimento está direcionado à descoberta do silício dopado, principalmente, e não necessariamente ao dispositivo. Esta descoberta foi capaz de alavancar o desenvolvimento da eletrônica a partir do estudo de junções $p-n$, por exemplo.

Depois da descoberta de Ohl o estudo destes dispositivos baseados no silício se dis-

seminou. No entanto, a tecnologia do silício apontou a necessidade de obtenção de um material altamente purificado para que chegássemos ao ponto de desenvolvimento que estamos hoje, com dispositivos de tamanho bastante reduzido, por exemplo. Isso acarretou num elevado custo de produção, sendo necessário o desenvolvimento de novas tecnologias nesta área. Neste ponto entra eletrônica orgânica, alicerçada pela descoberta da condutividade do poliacetileno, um polímero orgânico conjugado.

3.2 Dispositivos fotovoltaicos inorgânicos

Células solares inorgânicas são baseadas na interação da luz com alguns semicondutores inorgânicos. Por ter uma larga aplicação, o silício é o mais conhecido deles, ainda que alguns trabalhos estudem outros materiais, como compostos de selênio e também de telureto de cádmio, por exemplo [31–33].

Semicondutores são sólidos isolantes em $T = 0$ K, mas cujos valores de *gap* permitem a excitação térmica levando a uma condutividade observável em temperaturas abaixo do ponto de fusão [32, 34]. No campo dos semicondutores inorgânicos é usual definir as bandas de energia, que apresentam uma estreita relação com a condutividade elétrica dos materiais. Baseadas nas bandas energéticas e nos valores de condutividade elétrica, os materiais são classificados em quatro classes: condutores, semimetais, isolantes e semicondutores. A figura 3.1 representa as bandas energéticas para esses quatro casos na forma de estados ocupados e estados não ocupados de energia.

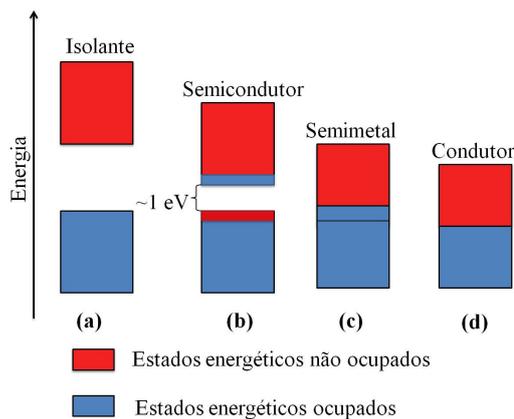


Figura 3.1: Bandas de valência (azul) e condução (vermelho) para (a) isolante, (b) semicondutor, (c) semimetal e (d) condutor (nos dois últimos casos, não há valor definido para o gap energético entre a banda de valência e a banda de condução).

Para isolantes (Figura 3.1a) o valor do *gap* energético entre a banda de valência e a banda de condução é grande o suficiente para impedir a passagem de corrente elétrica mediante a aplicação de um campo elétrico [31], quando o valor da energia fornecida pelo campo elétrico é menor do que o *gap*. Deste modo, a banda de valência está completamente cheia e a banda de condução completamente vazia, uma vez que a excitação térmica não

oferece energia suficiente para excitar portadores de carga para estados energéticos da banda de condução.

Para o condutor (Figura 3.1d) esse valor não está definido, pois os estados ocupados se sobrepõem aos estados não ocupados, dando origem à existência de elétrons-livres, ou seja, elétrons que estão na banda de condução e têm facilidade de se mover na presença de um campo elétrico. Na figura, ainda representamos os dois tipos de condutores, aquelas cujo *gap* energético é inexistente e aqueles cuja a estrutura eletrônica impõe a sobreposição das funções de onda do elétron de valência, de modo que é possível observar a sobreposição das bandas [35].

Para os semicondutores chamados de semicondutores de “*gap* estreito”, o valor de *gap* está, tipicamente, entre 0,1 eV e $\approx 2,5$ eV [36, 37] (Figura 3.1b). À temperatura de zero Kelvin ($T = 0$ K), o semicondutor torna-se um isolante. Quando a temperatura cresce, a energia térmica é suficiente para permitir que alguns elétrons de valência superem o *gap* energético e atinjam a banda de condução podendo, assim, participar da condução elétrica, que aumenta nesta condição. Por este motivo, vemos na Figura 3.1b a coexistência de estados em ambas as bandas, pois na representação o sistema estaria em temperatura ambiente, cuja energia correspondente é dada por $k_B T$, cerca de 0,025 eV para temperatura de 25° C, a qual é muito menor que o valor do *gap*.

O silício é um semicondutor natural em temperatura ambiente, contendo a mesma quantidade de elétron e buracos¹. Entretanto as células solares podem ser baseadas na junção de dois semicondutores com diferentes propriedades, a junção *p-n*, ou na formação de um diodo, como discutiremos posteriormente. No caso do silício é possível realizar um processo chamado de dopagem, com o qual obtém-se as duas formas, o silício do tipo *p* e o silício do tipo *n*. O objetivo da dopagem é inserir portadores de carga que fiquem excedentes na rede, sendo eles positivos quando do tipo *p* e negativos quando do tipo *n*.

A dopagem do tipo *n* é feita a partir da inserção de átomos que têm cinco elétrons, ou mais, na última camada. Quando inseridos na rede, quatro dos cinco elétrons interagem por meio de ligações covalentes com os quatro átomos de silício vizinhos. Entretanto um desses elétrons não realiza nenhuma ligação, ficando livre na rede e podendo participar da condução elétrica.

A dopagem do tipo *p*, diferentemente, é realizada com átomos trivalentes, bivalentes ou monovalentes. Quando o átomo é inserido na rede os três elétrons fazem ligações

¹Buracos são definidos como a ausência de elétrons de valência. Quando um elétron é excitado para a banda de condução via absorção de fótons ou de energia térmica, por exemplo, ele deixa um “buraco” na banda. Essa quase-partícula tem a capacidade de conduzir corrente, porém movendo-se no sentido oposto ao elétron. A condução ocorre, na realidade, pelo deslocamento dos elétrons que cercam o buraco, fazendo com que essa quase-partícula se movimente, de modo secundário [38].

com os átomos de silício vizinhos. O átomo de silício que não fez ligação com o dopante perde seu elétron para o dopante, que passa a ter quatro elétrons. Deste modo, o silício que perdeu o elétron fica com um buraco excedente.

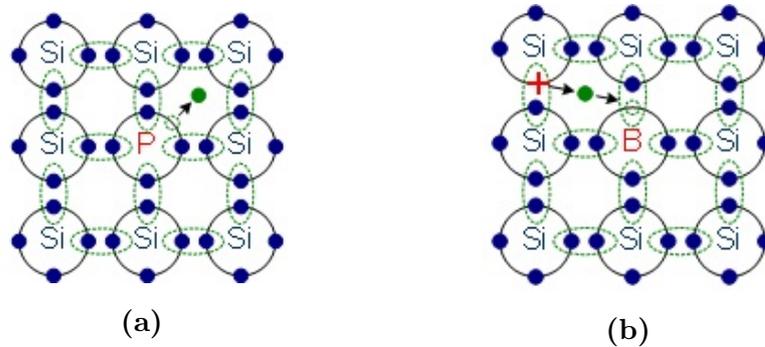


Figura 3.2: (a) Dopagem do tipo n com a inserção do fósforo (P) como dopante e (b) dopagem do tipo p com a inserção do boro (B) como dopante. Imagem disponível em [39].

Na Figura 3.2a vemos representado o fósforo como elemento dopante para o tipo n e o boro para o tipo p , ainda que a dopagem do tipo n e do tipo p possa ser realizada com outros elementos pentavalentes e trivalentes, respectivamente, o fósforo e o boro são os mais comumente utilizados.

3.2.1 Interface metal/semicondutor

A construção de células solares utiliza dois eletrodos, um deles metálico e o outro com uma condutividade comparável à de um metal, o ITO ou o FTO. Ambos estarão em contato com o material semicondutor, de modo que é importante analisar o comportamento desses materiais nesta situação. Quando em contato, algumas propriedades do semicondutor e do metal se alteram até que se estabeleça o equilíbrio entre os dois materiais.

Devido à diferença dos potenciais eletroquímicos² do semicondutor (μ_{sc}) e do metal (μ_m), quando colocados em contato, portadores de carga fluem através da interface até que os potenciais atinjam o mesmo valor. Elétrons fluem no sentido do potencial eletroquímico menor e buracos no sentido do potencial eletroquímico maior [16]. Esse acúmulo de cargas gera uma deformação nas bandas energéticas na interface, chamada de *região de cargas espaciais*. No metal, devido a presença de cargas livres, essa região se limita à proximidade

²O potencial eletroquímico de uma espécie i é definido como a derivada parcial da energia de Gibbs (G), da energia livre de Helmholtz (F_H) ou da energia interna (U_E) com respeito ao número de indivíduos da espécie i (N_i). Fisicamente está relacionado à quantidade pela qual a energia de um sistema será alterada quando uma partícula adicional i é introduzida neste sistema a uma temperatura, volume e pressão (ou entropia) fixos [34].

da interface. No entanto, dada a baixa concentração de cargas livres no semicondutor, essa região se prolonga por uma extensão bem maior. Como consequência do balanceamento dos potenciais químicos, observamos a formação de um contato ôhmico ou a formação de uma barreira energética para a injeção de portadores de carga, chamada de *Barreira Schottky* [34].

Os fatores que ditarão se o contato formará uma barreira Schottky ou um contato ôhmico são, principalmente, os valores das funções trabalho do metal (ϕ_m) e do semicondutor (ϕ_{sc}). A função trabalho é definida como a energia necessária para remover um elétron de um determinado material e elevá-lo ao nível de vácuo, e seu valor pode ser calculado como a diferença entre o potencial eletroquímico e o nível de vácuo. No caso em que a função trabalho do metal é maior do que a função trabalho do semicondutor ($\phi_m > \phi_{sc}$) observamos a formação de um contato ôhmico. Quando a função trabalho do metal é menor do que a função trabalho do semicondutor ($\phi_m < \phi_{sc}$) observamos a formação da barreira Schottky. A junção ainda apresenta um potencial intrínseco, conhecido como V_{bi} devido à diferença entre as funções trabalho do metal e do semicondutor³.

A barreira Schottky apresenta um caráter retificador, ou seja, conduz corrente apenas em uma determinada polarização. O valor da altura da barreira pode ser determinado pela Eq. (3.1) para materiais do tipo n e pela Eq. (3.2) para materiais do tipo p :

$$\phi_{Bn} = \phi_m - \chi \quad (3.1)$$

$$\phi_{Bp} = E_g - (\phi_m - \chi) \quad (3.2)$$

onde χ é a afinidade eletrônica ou eletroafinidade do semicondutor, que é a diferença entre o limite superior da banda de condução e o nível de vácuo [16].

Para materiais do tipo p , como é caso da maioria dos polímeros semicondutores orgânicos, se a função trabalho do metal (ϕ_m) é menor do que a função trabalho do semicondutor (ϕ_{sc}) haverá um acúmulo de cargas negativas no semicondutor e cargas positivas no metal, criando uma região próxima a interface, a região de cargas espaciais. A banda energética se deforma na região de contato, formando uma região chamada de *Zona de depleção* (Figura 3.3a). Nesta situação, ao aplicarmos uma polarização direta (V_D) na junção, diminuimos a altura da barreira por um fator ($V_{bi} - V_D$). Esse decréscimo na barreira possibilita a injeção de cargas que resulta em um corrente elétrica. No entanto, se aplicamos uma polarização reversa (V_R), a barreira é acrescida por um fator ($V_{bi} + V_R$), o que dificulta a injeção de cargas, impossibilitando a formação de corrente elétrica [35].

³Do inglês potencial de *built-in*. No caso ideal $V_{bi} = \phi_m - \phi_{sc}$ [35].

Por outro lado, como mencionamos acima, o contato ôhmico é formado na situação onde a função trabalho do metal é maior do que a função trabalho do semicondutor, ou seja, $\phi_m > \phi_{sc}$. Nesta situação haverá o acúmulo de portadores negativos no metal e positivos no semicondutor, próximo à interface, gerando uma distorção na banda energética (Figura 3.3b). A região que possui cargas excedentes é chamada de região de acumulação, e o contato é dito ôhmico por não possuir barreiras para a injeção de cargas, ou por elas serem negligenciáveis, da ordem de 0,3 eV [40, 41].

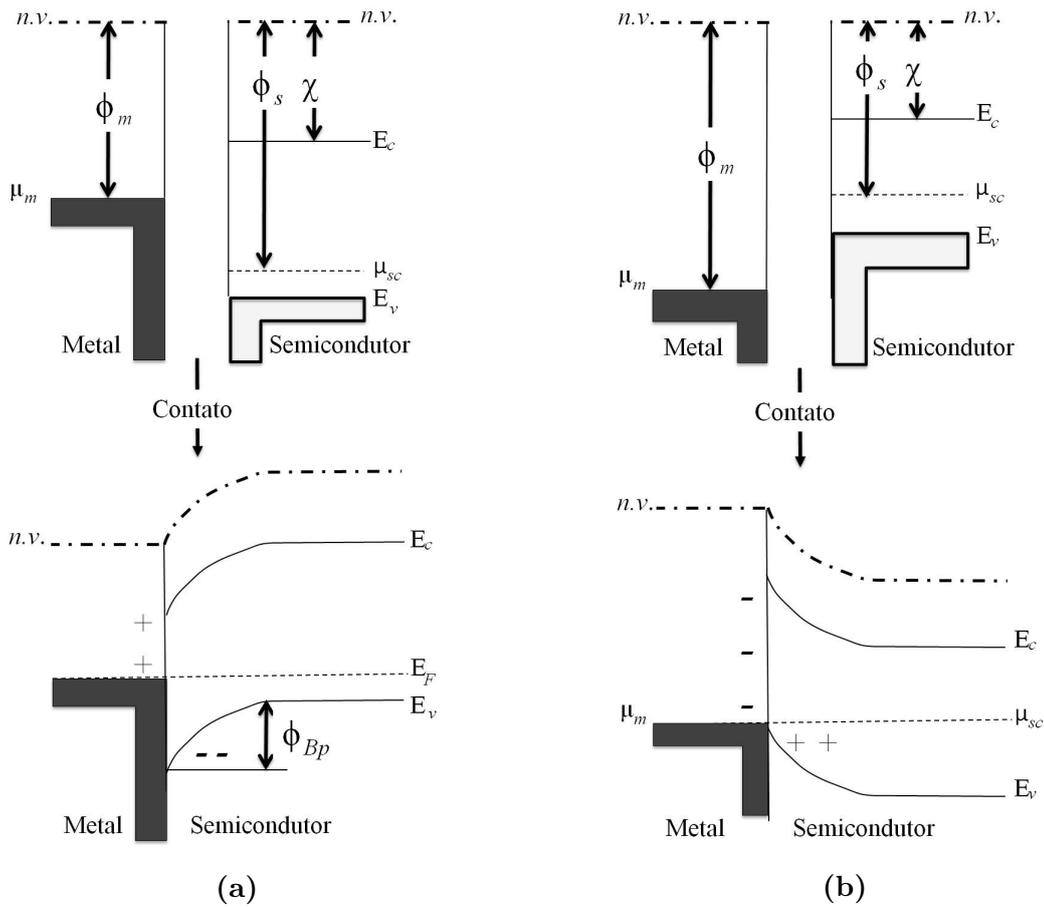


Figura 3.3: Bandas energéticas para a interface metal/semicondutor do tipo p para (a) situação retificadora e onde ocorre a formação da Barreira Schottky e (b) formação do contato ôhmico.

Adaptada de [40]

Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

4.1 Estrutura geral

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos, do inglês¹ OPVs, são dispositivos conversores de energia solar em energia elétrica baseados em materiais orgânicos. Eles utilizam processos de fotoexcitação, descritos nas sessões anteriores, para gerar eletricidade. Um OPV passa por uma série de processos até que a corrente elétrica seja gerada e em cada um desses processos há uma série de fatores que limitam a eficiência do dispositivo. Esses processos estão esquematizados na Figura 4.1.

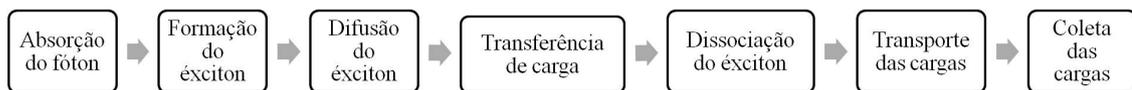


Figura 4.1: Processos básicos de funcionamento de uma célula solar.

Nos materiais orgânicos, alguns desses processos podem ser dificultados em função da sua estrutura eletrônica. Em primeiro lugar, a absorção da luz não leva ao surgimento de duas cargas livres, como nos materiais inorgânicos. Os éxcitons formados têm uma energia de ligação da ordem de 0,3 eV, o que dificulta a separação [16], ao contrário do caso inorgânico, onde a energia de separação é da ordem de 0,01 eV [42]. A abordagem mais utilizada para solucionar esse problema é a construção de heterojunções de camadas, quando duas camadas se sobrepõem, ou de heterojunções de volume, onde as heterojunções são formadas através da separação de fases no processo de formação dos filmes, essa última formando um compósito.

As heterojunções são baseadas na ideia de estabelecer um caminho energeticamente favorável ao éxciton, que não a recombinação. Este caminho é a transferência de carga

¹Organic Photovoltaics

para outra molécula/polímero com maior eletroafinidade, cujo valor de LUMO está abaixo do valor de LUMO da molécula/polímero absorvedor. Esse sistema é chamado de sistema doador/aceitador (D/A), onde o material absorvedor é o doador de elétron e o material que recebe o elétron é chamado de aceitador de elétrons. Um dos materiais mais utilizados como aceitador de elétron é o fulereno C_{60} , que será discutido posteriormente. A desvantagem desse material é sua insolubilidade, que impossibilita a formação de compósitos. Neste trabalho uma das abordagens foi a confecção de uma heterojunção de bicamada PBT/ C_{60} .

Outra possibilidade, que também foi abordada neste trabalho, é a confecção de monocamadas na estrutura eletrodo/polímero/eletrodo. Neste caso a separação ocorre diretamente na interface polímero/eletrodos ou no próprio polímero. Ainda é comum utilizar na interface metal/polímero, materiais que têm facilidade em transportar portadores de carga. A Figura 4.2 mostra o processo de dissociação do éxciton para as monocamadas (Figura 4.2a) e para as heterojunções de bicamadas (Figura 4.2b).



Figura 4.2: (a) Sistema monocamada e (b) Sistema de heterojunção de bicamada (a parte em vermelho representa o polímero fotosensível e a parte em azul o aceitador de elétrons. Ao lado de cada figura temos a representação dos níveis de energia do sistema e o éxciton.

Como mencionado anteriormente, a ineficiência de algum dos processos envolvidos no OPV acarreta na queda da eficiência do dispositivo como um todo. A **absorção do fóton** depende das propriedades da camada fotosensível. Além disso, é necessário investigar a espessura dessa camada, de modo a posicionar o máximo da onda eletromagnética na interface D/A. Para dispositivos confeccionados a partir de derivados do tiofeno, a espessura da camada aceitadora C_{60} está em torno de 30 nm [43]. A **difusão do éxciton** corresponde ao caminho percorrido pelo éxciton até que ele atinja a interface D/A, onde será separado. Neste processo, a variável mais importante é a espessura. Em dispositivos de heterojunção de volume esse processo é mais eficiente, haja vista que nessa estrutura os pontos de interface estão distribuídos no volume. A **transferência de cargas** ocorre de maneira bastante rápida e eficiente dadas as diferentes eletroafinidades das camadas, depois desse processo ocorre a **dissociação do éxciton** na interface. Uma vez separados, os portadores de cargas são levados até os eletrodos no **transporte de cargas**. Esse pro-

cesso normalmente é mais eficiente em dispositivos bicamada do que nas heterojunções de volume, pois nas bicamadas as cargas estão separadas espacialmente. O último processo é a **coleta de cargas** nos eletrodos. Se corretamente escolhidos, os eletrodos “selecionam” as cargas a partir das suas energias, que devem ser compatíveis com a dos eletrodos, em uma estrutura como a representada na Figura 4.2 (Ver os níveis de energia).

A Figura 4.3 mostra a forma mais geral de construção desses dispositivos, em uma estrutura bicamada com a adição de camadas transportadoras de elétrons e buracos.

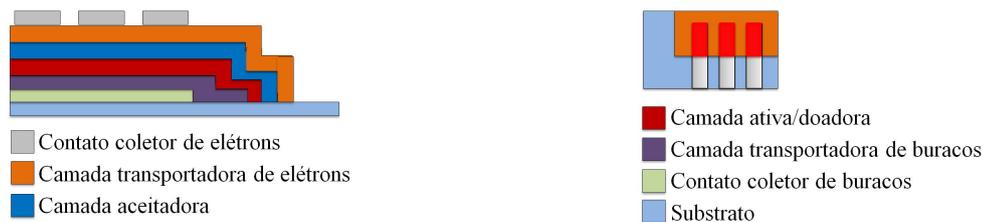


Figura 4.3: Estrutura típica de um dispositivo OPV. À esquerda a visão em corte do dispositivo e à direita a visão frontal. A área em vermelho representa a área ativa do dispositivo.

A camada ativa, mostrada na figura, é o polímero fotosensível que é utilizado como gerador. Ainda representamos o coletor de elétron e o coletor de buracos. Esses materiais possuem uma boa mobilidade para elétron e buracos, respectivamente, facilitando a coleta dos portadores. Por último, temos os eletrodos, sendo ITO o inferior, e alumínio (Al) o superior, além do material aceitador de elétrons.

Como discutiremos a seguir, é importante conhecermos a área ativa da célula, representada em vermelho na Figura 4.3, pois a partir dela calculamos a densidade de corrente elétrica gerada pela célula. Esta área representa a única porção da célula realmente utilizada na geração da corrente.

4.2 Caraterísticas elétricas

4.2.1 Curvas $J \times V$ e circuito equivalente

A caracterização elétrica de OPVs é feita através de medidas $J \times V$ do dispositivo exposto à luz e na ausência da mesma. No capítulo posterior discutiremos os processos técnicos da medida, de modo que aqui apresentaremos a curva característica de um dispositivo ideal, assim como as implicações presentes nos dispositivos reais e como elas são impostas no circuito idealizado que reproduz a curva característica de células solares.

Na Figura 4.4 a potência máxima (área hachurada) é representada pelo produto $J_m V_m = P_m$ que é gerado na célula. A curva dos OPVs é normalmente expressa como

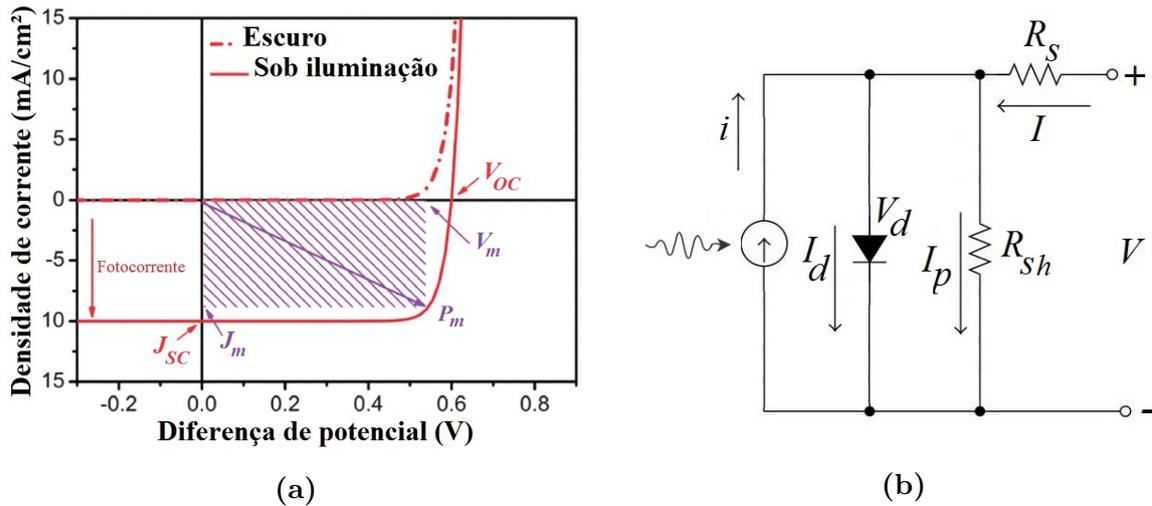


Figura 4.4: (a) Curva $J \times V$ característica de um dispositivo fotovoltaico, adaptada de [44] e (b) circuito equivalente [45].

densidade de corrente elétrica em função diferença de potencial. Porém, mede-se a corrente elétrica em função da diferença de potencial, o que permite a expressão da potência máxima gerada pela célula. Ainda na Figura 4.4 representamos a curva característica de uma célula solar, assim como o circuito equivalente proposto para este dispositivo por Tang *et al.* [45]. Na Figura 4.4a temos os pontos V_{OC} , V_m , J_m e J_{SC} que representam, respectivamente, a *tensão de circuito aberto*, a *tensão e a densidade de corrente* que gerarão o produto $J_m V_m$ *máximo*, e a *densidade de corrente de curto circuito*.

Já na Figura 4.4b o circuito representa o dispositivo exposto a uma tensão externa na presença de iluminação, segundo [45]. A excitação da luz fornece a geração de uma corrente i que é adicionada à corrente gerada pela tensão externa V e que está sujeita às duas resistências, de *shunt* (R_{sh}) e de *série* (R_s) (ver Figura 4.4b). O circuito ainda possui um diodo que dá a forma conhecida às curvas $J \times V$, que está sujeito a uma tensão V_d e a uma corrente I_d .

O resistor que representa a resistência em série está fisicamente relacionado à mobilidade dos portadores de carga dentro do dispositivo. Seu decréscimo é atribuído à presença de armadilhas e barreiras de potencial na interface devidas às diferenças de níveis de energia, entre outros fatores. Desta maneira, um filme com mobilidade alta, por exemplo, teria um valor de R_s pequeno. Na célula solar, quando o éxciton é gerado os portadores de carga devem ter facilidade de atingir o eletrodo. Portanto, espera-se que a este resistor, atribua-se um valor pequeno de R_s , tendendo a zero no caso ideal, o que levaria a uma alta mobilidade no filme. O valor de R_s para uma curva $I \times V$ pode ser obtido através do inverso da derivada da corrente com relação ao potencial, quando avaliada no ponto onde a corrente é zero, ou seja, em $V = V_{OC}$ [16]:

$$R_s \approx \left(\frac{\partial I}{\partial V} \right)^{-1} \Big|_{V=V_{OC}} \quad (4.1)$$

O outro resistor, responsável pela resistência de shunt, está associado à recombinação de cargas. Essa recombinação pode ocorrer através da presença de furos ou pequenos orifícios² no filme que facilitam a recombinação. Outro fator pode ser a presença de corrente de recombinação nas interfaces das diferentes camadas, por exemplo, doadora/aceitadora. A resistência de shunt representa, portanto, a dificuldade da ocorrência de recombinações de éxcitons. Quanto maior R_{sh} menor a taxa de recombinação. Como estas recombinações são indesejáveis, espera-se que o valor de R_{sh} seja o maior possível, tendendo ao infinito para dispositivos ideais. O valor de R_{sh} pode ser obtido a partir da derivada da curva $I \times V$ no ponto onde a tensão aplicada é zero, ou seja quando $V = 0$ V [16].

$$R_{sh} \approx \left(\frac{\partial I}{\partial V} \right)^{-1} \Big|_{V=0 \text{ V}} \quad (4.2)$$

Ambas as resistências, quando calculadas a partir do curva $J \times V$, são expressas em Ωm^2 , sendo esta a representação mais usual na literatura.

Observando o circuito, podemos chegar a seguinte análise: se considerarmos o sentido convencional da corrente na Figura 4.4b, observamos que ao assumirmos $R_s \rightarrow 0$, permitimos que toda corrente atravessasse o resistor e atinja o primeiro nó integralmente. Neste ponto, se considerarmos $R_{sh} \rightarrow \infty$, assumimos que toda a corrente passará pelo diodo, tomando o formato de um dispositivo ideal. No caso onde o dispositivo não está exposto à luz, reproduzimos a curva tracejada da Figura 4.4a. Quando incidimos luz, a célula gera uma fotocorrente que desloca a curva para baixo na Figura 4.4a (curva sólida) [44]. Assim, a não idealidade de um dispositivo é imposta no circuito através da presença dos resistores R_s e R_{sh} , que como mencionados acima, representam, de maneira pictórica, processos físicos na célula.

4.2.2 Tensão de circuito Aberto (V_{OC}) e Corrente de curto-circuito (I_{SC})

Na Seção 3.2.1 discutimos a interface entre metais e semicondutores. Agora consideramos a mesma questão aplicando aquelas discussões no caso onde a interface é feita entre um semicondutor orgânico, o polímero fotosensível e um metal, uma vez que esta interface está intimamente ligada ao valor de V_{OC} . Os OPVs são formados por duas junções como

²Do inglês: Pin holes.

esta, no caso mais simples, chamado de dispositivo monocamada. Consideremos então a estrutura ITO/Polímero/Al, na ausência de luz.

Como ITO e Al possuem funções trabalho diferentes haverá um potencial intrínseco (V_{bi}) associado ao dispositivo. Ao colocarmos o polímero em contato com os metais os níveis de HOMO e LUMO sofrerão deslocamentos decorrentes da energia potencial elétrica, similares às zonas de depleção citadas no caso inorgânico (Figura 4.5a). Se aplicamos uma tensão igual ao potencial intrínseco, voltamos à situação de banda plana, e os níveis de HOMO e LUMO assumem os valores conhecidos para o polímero (Figura 4.5b). Por outro lado, se excedermos o valor de V_{bi} , a junção passa a conduzir corrente elétrica. Se observamos a curva tracejada da Figura 4.4a, observaremos um ponto no qual o sistema começa a conduzir corrente, este ponto é o que está representado no sistema de bandas de energia na Figura 4.5c.

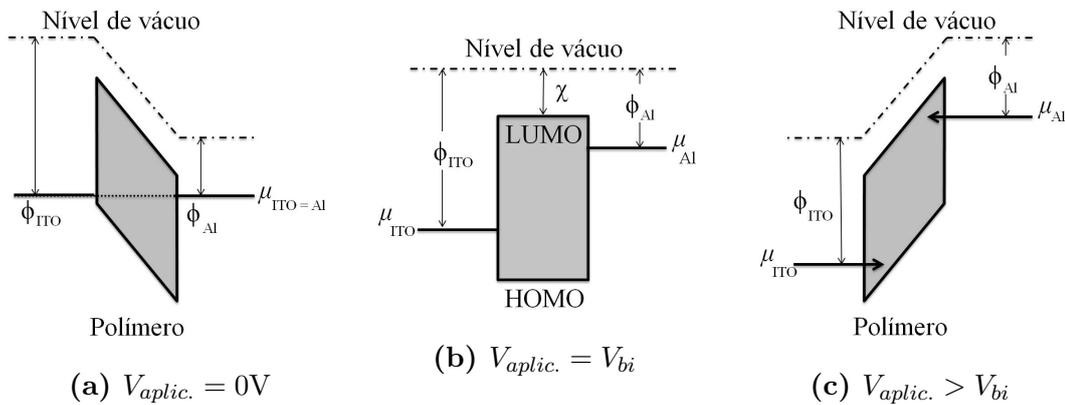


Figura 4.5: Diagrama de bandas de energia para o sistema ITO/Polímero/Al: Em (a) a formação da zona de depleção, em (b) uma tensão igual ao potencial intrínseco é aplicada e o sistema retorna a condição de banda plana e em (c) uma tensão excedente ao potencial intrínseco permite a passagem de corrente [40].

Quando o dispositivo é exposto à luz, a baixas temperatura, o valor de V_{bi} pode ser diretamente associado ao valor de V_{OC} gerado pela célula do tipo monocamada. Assim, em condições de iluminação, as cargas que foram separadas são levadas até os eletrodos pelo potencial intrínseco, o que acarretará em um acréscimo do potencial eletroquímico do eletrodo de menor função trabalho (Al) e diminuirá a o potencial eletroquímico do eletrodo de maior função trabalho (ITO) [34, 46]. Como mencionado anteriormente, o V_{OC} terá o valor aproximado do V_{bi} , que por sua vez é igual à diferença entre as funções trabalho dos dois eletrodos. Neste caso os potenciais eletroquímicos dos eletrodos já não se encontram alinhados. No caso onde tratamos de temperatura ambiente essa aproximação não é totalmente válida, de modo que algumas correções são necessárias [47]. A Figura 4.6 representa esta situação. Em dispositivos bicamada do tipo doador/aceitador, o valor de

V_{OC} representa a diferença entre os valores de HOMO do aceitador e LUMO do doador.

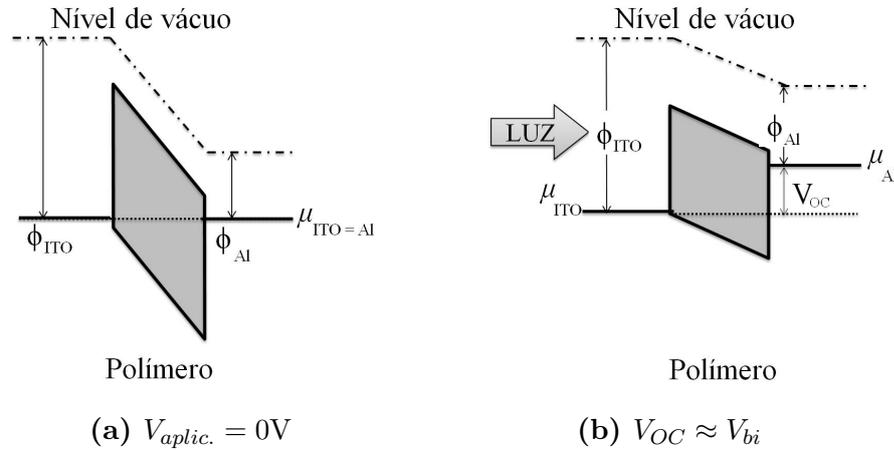


Figura 4.6: Junção ITO/Polímero/Al em (a) equilíbrio na ausência de luz e (b) sob a influência de luz. V_{OC} assume o valor de aproximadamente V_{bi} .

A corrente de curto-circuito (I_{SC}) é a corrente gerada pelo dispositivo na condição de terminais em curto-circuito, quando exposto à luz. Seu valor é extraído do ponto onde $V = 0$ V, e isto implica que nenhuma diferença de potencial está sendo aplicada ao circuito. Os resultados são derivados apenas da ação da luz no dispositivo e dos processos que levam a geração de corrente. O valor de I_{SC} é normalmente expresso como densidade de corrente ($J_{SC} = I_{SC}/A$), onde A é a área ativa, representada em vermelho na Figura 4.3 da Sessão 4.1.

4.2.3 Fator de Preenchimento (FF) e Eficiência de Conversão de Energia (η)

O FF^3 é um parâmetro da célula solar que define a qualidade do comportamento da célula. Ele é definido como a razão entre o produto $J_m V_m$ e o produto $J_{SC} V_{OC}$. O FF avalia o quão “retangular” é a curva de resposta da célula, ou seja o quanto ela aproxima-se de um dispositivo ideal. De modo geral, espera-se que este parâmetro assuma valores altos, para dispositivos orgânicos esse valores estão em torno de 50 a 70%. No entanto, quando o dispositivo atinge o limiar de corrente limitada por carga espacial, esse valor não passa de 42% [44].

Na equação (4.3) temos a definição do FF :

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{SC} V_{OC}} \quad (4.3)$$

³Do inglês Fill Factor.

Na área de OPVs, o fator mais importante para a avaliação da aplicabilidade de um dispositivo é a *eficiência de conversão de potência* (PCE)⁴, ou seja, o quanto da potência incidida no dispositivo é realmente convertida em potência elétrica. De maneira geral, podemos calcular a eficiência como a razão entre a potência elétrica gerada pela célula (P_m , ver Figura 4.4a) e a potência luminosa irradiada sobre o dispositivo (P_{in}), o que é feito por uma lâmpada que simula a exposição do dispositivo à luz solar.

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{I_m V_m}{P_{in}} \quad (4.4)$$

Costuma-se escrever η em função da densidade de corrente, de modo que ela possa ser posteriormente escrita como função do FF .

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{J_m V_m}{P_{in}} = \frac{J_{SC} V_{OC} FF}{P_{in}} \quad (4.5)$$

Ainda que essa maneira de escrever contradiga a definição de potência, deve-se lembrar que a área a partir da qual calculamos J_m e J_{SC} é a mesma, de modo que elas se anulam, voltando a forma original. A irradiância emitida é usualmente estabelecida como 1000 W/m², valor próximo à irradiância solar média no espectro AM 1.5 [48], que será discutido posteriormente.

⁴Do inglês: Power Conversion Efficiency.

Materiais e Métodos

5.1 Materiais

5.1.1 Eletrodos - ITO, FTO e Al

O comportamento dos dispositivos fotovoltaicos foi estudado a partir da utilização de dois diferentes eletrodos semitransparentes para a coleta dos portadores negativos. Esses eletrodos foram o ITO (LUMTEC, 15Ω) e o FTO (FLEXITEC, 17Ω). O espectro de transmitância de ambos os eletrodos é mostrado na Figura 5.1.

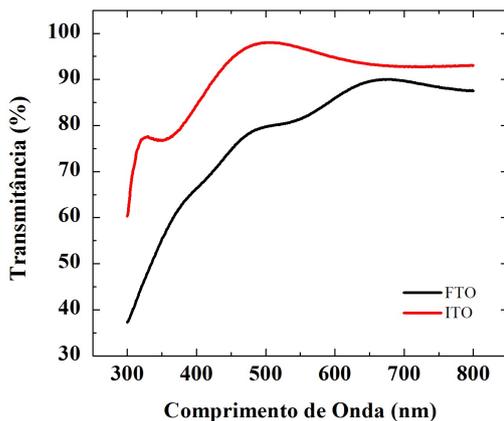


Figura 5.1: Transmitância de filmes de ITO(100 nm) e FTO(100 nm).

transmitância elevada. A função trabalho deste material, assim como a do ITO, apresenta algumas variações. As lâminas utilizadas possuíam função trabalho entre 4,4 e 4,9 eV [24, 50].

Por apresentar uma transmitância de cerca de 90% em todo o espectro visível, o ITO é um dos materiais mais utilizados na confecção de OPVs. Outro fator que coloca o ITO como um bom material a ser utilizado como eletrodo é sua função trabalho, cujo valor é em torno de 4,7 eV [24, 49]. Da mesma maneira, pode-se observar na Figura 5.1 a transmitância para o FTO, que é outra opção para eletrodo transparente. Embora tenha uma transmitância levemente inferior ao ITO, ainda assim, dentro do espectro visível, o FTO tem uma

Para a coleta dos portadores positivos utilizamos o eletrodo de alumínio (Al). Ele é um metal com função trabalho de 4,3 eV [51] o que o torna propício para esta aplicação, já que este valor está energeticamente próximo do valor de HOMO do PBT.

5.1.2 Óxido de Grafeno Reduzido (RGO)

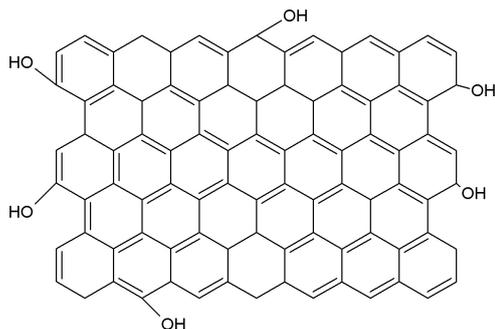


Figura 5.2: Estrutura do RGO.

O óxido de grafeno reduzido foi utilizado na confecção dos dispositivos com o objetivo de facilitar a percolação de portadores de cargas em direção aos eletrodos. O RGO utilizado foi previamente preparado, sendo que sua síntese está descrita na referência [52]. O preparo do RGO foi realizado partindo de um pó de grafite onde o método modificado de Hummers [53] foi utilizado para a síntese de óxido de grafeno

(GO). Posteriormente, o GO passou por um processo de redução, onde os defeitos causados pelo processo de oxidação foram parcialmente reconstruídos a partir de uma reação em vitamina C [52]. Os defeitos restantes, normalmente grupos OH, como mostra a Figura 5.2, possuem uma polarização negativa, possibilitando que as “folhas” de RGO sejam atraídas pelo potencial positivo aplicado ao ITO/FTO, durante o processo de deposição, possibilitando a formação de um compósito da forma PBT:RGO.

5.1.3 Outras abordagens

O PBT já é bem conhecido na literatura, tanto em aplicações fotovoltaicas como o estudo de suas propriedades. A escolha deste material como camada ativa foi pensada inicialmente em função do processo de deposição, a eletroquímica. O objetivo foi realizar, juntamente com a polimerização do PBT, a eletroforese de nanotubos de carbono (CNT) negativamente dopados. O objetivo era que o polímero crescesse como um compósito da forma PBT:CNT, e que os nanotubos facilitariam a separação de carga e o transporte para os eletrodos. Depois de várias tentativas, espectros RAMAN indicaram a ausência de CNTs nos filmes depositados a partir de uma solução contendo diferentes concentrações de CNT. A impossibilidade de codeposição do compósito PBT:CNT levou à ideia de utilizar RGO, cujas propriedades de transporte são similares às CNTs.

Nesta sessão, além da tentativa PBT:CNT, descreveremos brevemente abordagens normalmente utilizadas na confecção de células solares que também foram implementa-

das no dispositivo, mas que não apresentaram bons resultados quando estudadas com o PBT. Dentre elas estão a formação do sistema bicamada e a utilização de camadas transportadoras de elétrons ou buracos.

Sistema bicamada Fulereo C_{60}



Figura 5.3: Molécula de C_{60} .

Na sessão 4.1 discutimos algumas propriedades do sistema bicamada D/A, salientando que um dos materiais mais utilizados nesse sentido é o fulereno C_{60} . Aqui retomamos essa questão, dada a nossa tentativa em implementar o sistema na forma PBT/ C_{60} .

O C_{60} é uma molécula composta de 60 átomos de carbono ligados entre si, formando uma estrutura similar a uma bola de futebol [54] (Figura 5.3). Ela tem uma grande capacidade de aceitar elétrons, devido à sua alta afinidade eletrônica. Um dos maiores problemas em relação ao C_{60} é sua insolubilidade, permitindo sua aplicação apenas em dispositivos bicamada, na grande maioria das vezes por meio de evaporação. O C_{60} foi evaporado termicamente na estrutura ITO/PBT/ C_{60} /Al e também ITO/PBT/PBT:RGO/ C_{60} /Al.

O dispositivo construído nesta estrutura apresentou aumento na corrente de curto circuito, no entanto, as demais propriedades da célula foram bastante prejudicadas. A curva $J \times V$ apresentou uma grande deformação em “S”, o que provavelmente está relacionado às diferenças de mobilidade para elétrons e buracos no C_{60} e no PBT, respectivamente [16, 55].

Camadas transportadoras

Como camadas transportadoras de elétrons foram utilizados o 2,2',2''-(1,3,5-Benzotriazol)-tris(1-phenil-1-H-benzimidazol) (TPBi) cujos níveis de HOMO e LUMO são -6,2 eV e -2,9 eV [56] e também o 2,9-Dimethyl-4,7-difenil-1,10-fenanthrolina (BCP), com HOMO no valor de -6,4 eV e LUMO no valor de -2,8 eV [56]. Ambas as moléculas estão representadas na Figura 5.4. Assim como o C_{60} , todos esses materiais foram evaporados na estrutura ITO/PBT/PBT:RGO/ Camada transportadora de elétrons/Al. O TPBi e BCP são conhecidos na literatura na aplicação de células solares [57], e os resultados mostram que o TPBi tem melhor desempenho do que o BCP. Isto pode estar relacionado à maior mobilidade de elétrons no TPBi do que no BCP [56].

Os resultados com estes materiais não apresentaram diferenças significativas em relação ao dispositivo monocamada, indicando que o mau desempenho do dispositivo não se deve

à dificuldade de coleta de carga, mas sim à dificuldade em separar e/ou formar o éxciton.

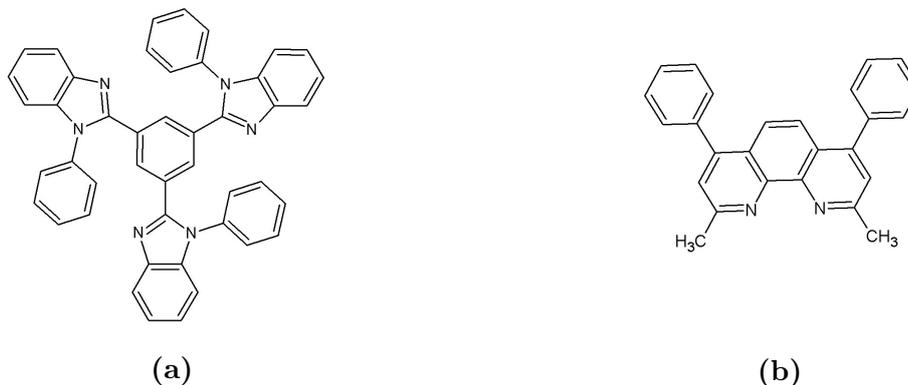


Figura 5.4: (a) Molécula de TPBi e (b) de BCP.

Além das tentativas com materiais transportadores de elétrons, houve algumas tentativas com materiais transportadores de buracos. Entre elas tentamos a deposição eletroquímica de polianilina sulfonada (SPAN), por esta já ter sido utilizada nesta função e apresentado melhorias em dispositivos fotovoltaicos [58]. Este material foi depositado na estrutura ITO/SPAN/PBT/Al, com o objetivo de melhorar a coleta de buracos, mas os resultados se apresentaram bastante similares aos dos dispositivos monocamada, sugerindo que a maior dificuldade no PBT é separar as cargas.

Todos esses materiais fazem parte de uma série de abordagens que não apresentaram melhorias em relação ao dispositivo monocada ITO/PBT/Al, e que portanto não serão discutidos nos resultados. O objetivo da sessão foi apenas justificar as estruturas que serão apresentadas nos resultados, mostrando que algumas das abordagens mais comuns em OPVs também foram testadas neste trabalho, mas que se mostraram ineficientes quando utilizadas com o PBT.

5.2 Métodos

5.2.1 Preparação do substrato

Inicialmente as lâminas de ITO ou FTO são divididas em lâminas de 2 cm². Aproximadamente 2/3 desta lâmina é recoberta por uma camada de esmalte de unhas COLORAMA[®]. Foram testadas outras marcas de esmalte, no entanto espectros de absorção mostraram bandas residuais relacionadas à permanência do composto no substrato. A parte restante é coberta com uma tinta feita de zinco em pó e água deionizada. A Figura 5.5 mostra um esquema da preparação pré-corrosão.

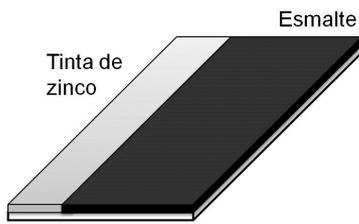
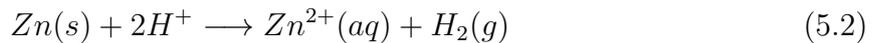
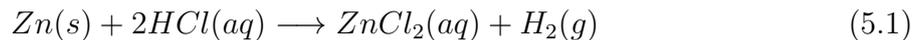


Figura 5.5: Representação do processo de remoção do ITO.

Posteriormente, a amostra é submetida a uma solução de ácido clorídrico (HCl 12,2 M) e água, na proporção 1:2 (V:V). Devido à reação do zinco com o HCl, descrita nas Equações (5.1) e (5.2), se obtém a liberação de H^+ nas proximidades do ITO, provavelmente na forma de hidrônio [59]. Com esse processo, a concentração de H_3O^+ aumenta, reagindo com o oxigênio do SnO_2 , formando SnO e água, que são liberados, descolando do vidro [60]. O SnO é escuro e pode ser observado durante o processo de corrosão. Por este processo o ITO é removido do substrato [61, 62]. O zinco excedente que foi aplicado na amostra reage da mesma maneira com o HCl por um processo de oxido-redução, também descrito pelas Equações (5.1) e (5.2). Neste processo, a reação ainda libera hidrogênio na forma gasosa [63].



Após esta reação, a parte desprotegida da lâmina perde a camada de ITO, tomando a forma desejável para a confecção do dispositivo. Por fim, o esmalte é removido em acetona.

5.2.2 Limpeza do substrato

Após o processo de corrosão, as lâminas são submetidas ao banho ultrassônico com diferentes solventes, seguindo a ordem:

1. 20 min em acetona,
2. 20 min em água deionizada,
3. 20 min em álcool isopropílico.

Finalmente, as lâminas são secas em jato de ar e estão prontas para serem utilizadas. Esse processo visa remover moléculas de gordura, por exemplo, que podem estar presentes nas lâminas. A partir do processo de lavagem, as lâminas não são expostas ao contato com outras superfícies até que a deposição dos filmes seja realizada, evitando contaminações.

5.2.3 Evaporação dos eletrodos metálicos

Os filmes metálicos utilizados como eletrodos e os materiais descritos na sessão 5.1.3 foram evaporados termicamente em uma câmara de vácuo sob pressão de aproximadamente 10^{-6} Torr. O processo de evaporação utilizado neste trabalho se resume ao aquecimento do material contido em um cadinho. Mediante a passagem de uma alta corrente elétrica, o cadinho se aquece por efeito Joule a ponto de fundir e, posteriormente, evaporar o material nele contido. Ambos, ouro e alumínio, foram evaporados em cadinhos de tungstênio.

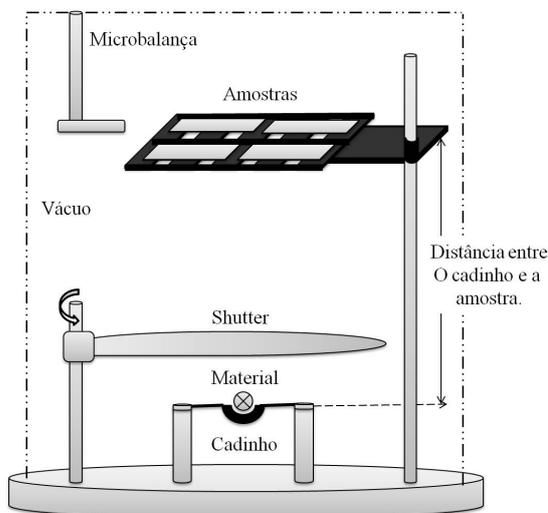


Figura 5.6: Representação esquemática da câmara de vácuo onde são evaporados os metais utilizados como eletrodos.

Na evaporadora GERA TECNOLOGIA, utilizada neste trabalho, é possível variar alguns parâmetros dos quais depende a espessura do filme evaporado. O principal deles é a massa de material utilizada, seguido pela distância entre cadinho e a máscara de suporte das amostras. É possível também controlar o tempo de exposição por um sistema com um obturador (*shutter*), que pode ser controlado externamente. Além disso, é possível controlar a taxa de evaporação através da corrente aplicada no cadinho. Finalmente, o sistema ainda é equipado com um medidor de espessura interno que funciona através de uma microbalança de quartzo. O medi-

dor de espessura é integrado a um *software* que calcula a espessura através da densidade do material. Controlando a taxa de evaporação, pode-se interromper o processo de deposição sobre a amostra utilizando o shutter, e obter o aproximadamente o valor desejado de espessura. A Figura 5.6 mostra uma representação esquemática da câmara de evaporação.

Para os filmes utilizados neste trabalho foram evaporados 33 mg de alumínio a uma distância de 22 cm do cadinho. Nestas condições, os filmes obtidos foram de 50 ± 5 nm de espessura, conforme revelam medidas de perfilometria. Os filmes de PBT são bastante sensíveis mecanicamente e sua morfologia é relativamente irregular, de modo que filmes mais espessos de alumínio (cerca de 100 nm) difundem no polímero e atingem o eletrodo inferior, o que pode ser observado nas curvas $I \times V$, que mostram curto-circuito, neste caso.

5.2.4 Construção dos dispositivos

Os resultados obtidos para as células solares discutidas neste trabalho foram obtidas a partir da construção na estrutura representada na Figura 5.7, onde cada camada foi obtida utilizando os métodos já descritos anteriormente. Serão discutidos nos resultados as diferentes espessuras utilizadas, assim como a necessidade da primeira camada de PBT de aproximadamente 30 nm, sem a presença de RGO.

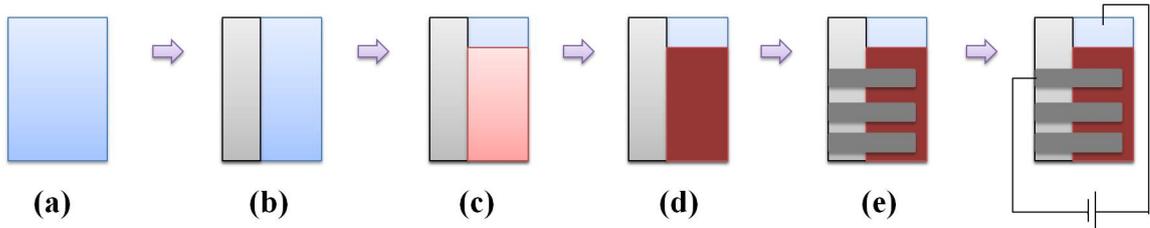


Figura 5.7: Construção dos dispositivos. Em (a) lâmina de vidro totalmente recoberta com ITO/FTO, (b) após a corrosão, lâmina de vidro com cobertura de 2/3 de ITO, (c) deposição de ≈ 30 nm de PBT, em (d) deposição de ≈ 75 nm de PBT:RGO e em (e) evaporação dos eletrodos de alumínio (≈ 50 nm) seguido pela polarização utilizada nas medidas.

5.2.5 Caracterização Elétrica

Os dispositivos fotovoltaicos passaram por uma caracterização elétrica sob condições de iluminação e também na ausência de luz. Abaixo descrevemos as características do filtro AM 1.5 utilizado para simular a irradiância solar média nas medidas quando os dispositivos são expostos a luz. A medida no escuro foi realizada abstendo-se a amostra de luz visível.

5.2.5.1 Filtro AM 1.5

A *American Society for Testing Materials* (ASTM) estabelece como padrão para as medidas de dispositivos fotovoltaicos o filtro *Air Mass* 1.5 (AM 1.5). Este filtro é comumente utilizado no estudo de dispositivos fotovoltaicos e sua função é simular a exposição do dispositivo à luz solar. Chamado de espectro global normal, o AM 1.5 simula a irradiância à qual o dispositivo está exposto resultante da soma da radiação perpendicular direta do disco solar (normal ao dispositivo) mais a radiação refletida no solo e na massa de ar que existe entre o Sol e o dispositivo (radiação difusa). Em uma situação onde o Sol encontra-se exatamente no zenite, cujo ângulo de inclinação é de zero graus ($\theta = 0^\circ$) esse filtro denomina-se AM 1.0. No entanto, realisticamente, o Sol normalmente não está nesta posição, e o AM 1.5 simula uma inclinação de $48,2^\circ$ em relação ao zenite. A quantidade

de luz absorvida ou refletida englobada pelo filtro é proveniente de uma média tomada em todo o território dos Estados Unidos, onde este padrão foi estabelecido [48].

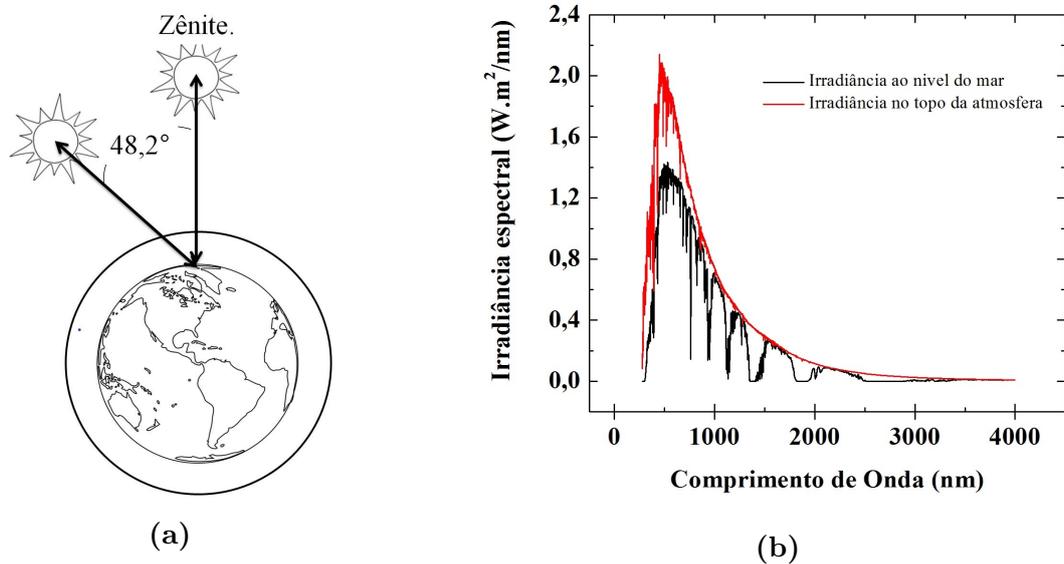


Figura 5.8: (a) Representação do filtro AM 1.5 que simula a massa de ar em um ângulo de $48,2^\circ$ e (b) Espectro de radiação solar [64].

A Figura 5.8a mostra uma representação do ângulo de inclinação do Sol para este espectro, enquanto que a Figura 5.8b mostra o espectro de radiação solar. Em vermelho vemos o espectro no topo da atmosfera, que é o espectro da radiação sem nenhuma influência da massa de ar atmosférica. Em preto está a radiação ao nível do mar, que leva em consideração todos os efeitos ópticos que ocorrem na atmosfera. Este gráfico, portanto, resume a irradiação à qual o dispositivo estaria exposto em condições ambiente. O conjunto lâmpada e filtro simulam esta exposição (curva preta na Figura 5.8a).

Nas condições reais, o dispositivo é iluminado a partir do vidro. Isso acarreta na perda da intensidade luminosa devido à absorção da luz, por parte do vidro e também do ITO ou FTO. No entanto, o parâmetro PCE, discutido anteriormente, leva em consideração apenas a eficiência do dispositivo como um todo, ou seja, considera as perdas sofridas pela luz ao passar pelo vidro/eletrodo. A avaliação das perdas por reflexão/transmissão dos fótons é feita através de dois parâmetros que não foram mensurados neste trabalho, chamados de *external quantum efficiency* (EQE) e *internal quantum efficiency* (IQE). Enquanto o EQE inclui as perdas sofridas pelo dispositivo devido a reflexão e/ou transmissão dos fótons, o IQE considera apenas os fótons que foram de fato absorvidos pelo material. Dessa forma o IQE é sempre maior do que o EQE, uma vez que existem uma grande quantidade de fótons sendo refletidos e/ou transmitidos no vidro, por exemplo.

5.2.5.2 Medidas $I \times V$

Para a caracterização elétrica dos dispositivos, foram efetuadas medidas $I \times V$ aplicando-se uma tensão variável entre -2 V e 2 V a uma taxa de $0,02\text{ V/s}$ e registrando-se a corrente gerada pelo dispositivo nas condições de iluminação descritas anteriormente e também no escuro. Na Figura 5.9a representamos a amostra conectada a um picoamperímetro, para o caso em que a amostra está exposta à luz emitida pela lâmpada. Na Figura 5.9b representamos o circuito ao qual a amostra está submetida. Na prática o amperímetro e a fonte de tensão variável são acopladas.

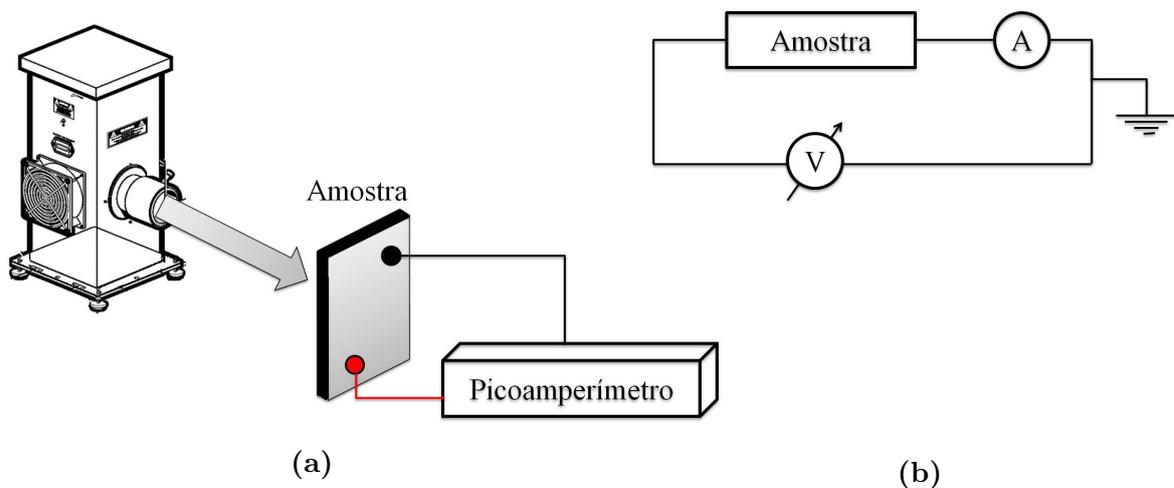


Figura 5.9: Medidas $I \times V$ das células solares. (a) Esquema da configuração da medida da amostra exposta à luz e (b) Circuito equivalente.

A lâmpada utilizada nos experimentos foi uma Arc Lamp 69907 Power Supply da Oriel Instruments com lâmpada de xenônio. A amostra foi exposta à iluminação e conectada ao picoamperímetro KEITHLEY 6482 que já é equipado com a fonte de tensão acoplada, conforme mostra a Figura 5.9a. A conexão foi feita seguindo o circuito esquemático, mostrado na Figura 5.9b. As curvas $J \times V$ foram obtidas posteriormente, considerando a área ativa do dispositivo.

Resultados e Discussões

Neste capítulo discutiremos os resultados obtidos com as abordagens que adotamos no desenvolvimento deste trabalho. Em um primeiro momento discutindo as características morfológicas e perfilométricas do filme e a formação do compósito PBT:RGO. Depois a caracterização óptica através dos resultados de espectroscopia de UV-Vis, seguida pelos resultados da aplicação dos filmes em dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

6.1 Morfologia

Aqui apresentamos as imagens de MEV dos filmes de PBT e PBT:RGO. Na Figura 6.1a é possível perceber a presença de algumas estruturas no filme que, aparentemente, seguem uma orientação. Essa característica pode estar presente devido ao processo de secagem do solvente. O carbonato de propileno tem uma secagem bastante demorada ao ar livre (cerca de 72 horas para filmes de 100 nm), de modo que a secagem é acelerada expondo a amostra a um jato de ar. As ranhuras presentes têm um alinhamento horizontal característico que podem ter relação com a direção em que o jato de ar foi aplicado no processo de secagem. O jato de ar faz com que a maior parte do solvente seja expulso da amostra forçadamente, sugerindo o surgimento dessas formações na amostras. Testes realizados com filmes secos ao ar livre e em estufa de vácuo (15 minutos a 70°C) [24] não apresentaram diferenças nas respostas elétricas.

Além disso, a Figura 6.1b mostra a presença de alguns aglomerados na superfície. Como explicado anteriormente, a deposição do PBT se dá na presença de um eletrólito. Na presença do solvente, o LiClO_4 se torna Li^+ e o ClO_4^- , o ânion ClO_4^- é depositado junto com o PBT através de uma série de reações na solução [65]. Embora tenhamos utilizado um potencial de -0,2 V pelo mesmo tempo de polimerização para retirar o ânion e desdopar o filme, esses aglomerados podem ser referentes à presença do ânion no filme

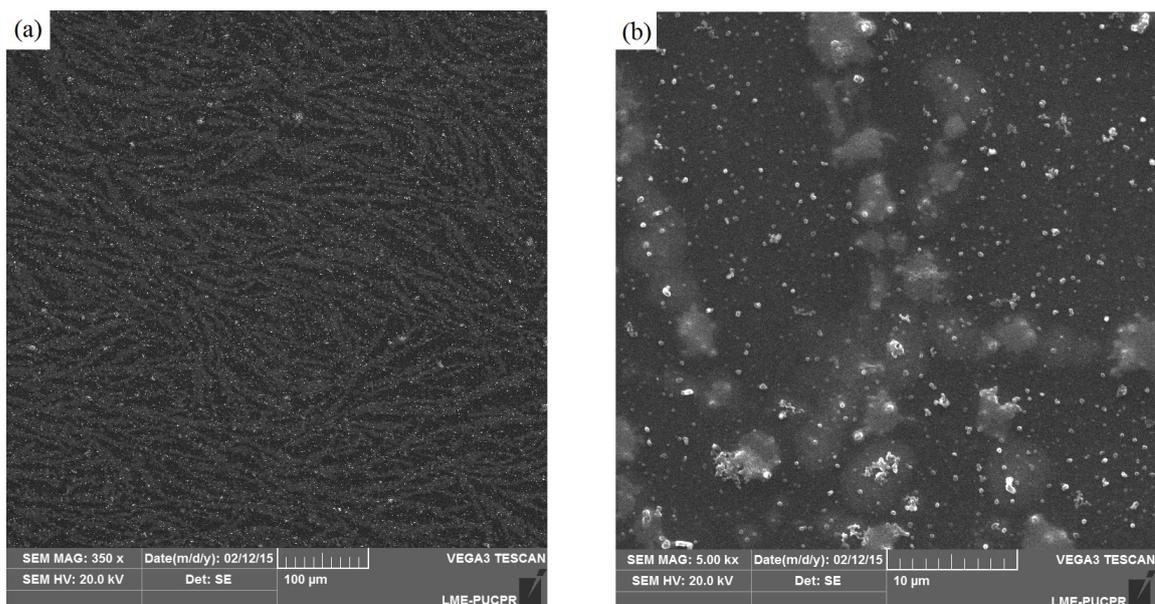


Figura 6.1: Imagens de filmes de PBT (100 nm) com duas ampliações diferentes.

ou a presença de aglomerados do íon de lítio que não foram completamente dissolvidos pelo solvente e foram codepositados com o PBT.

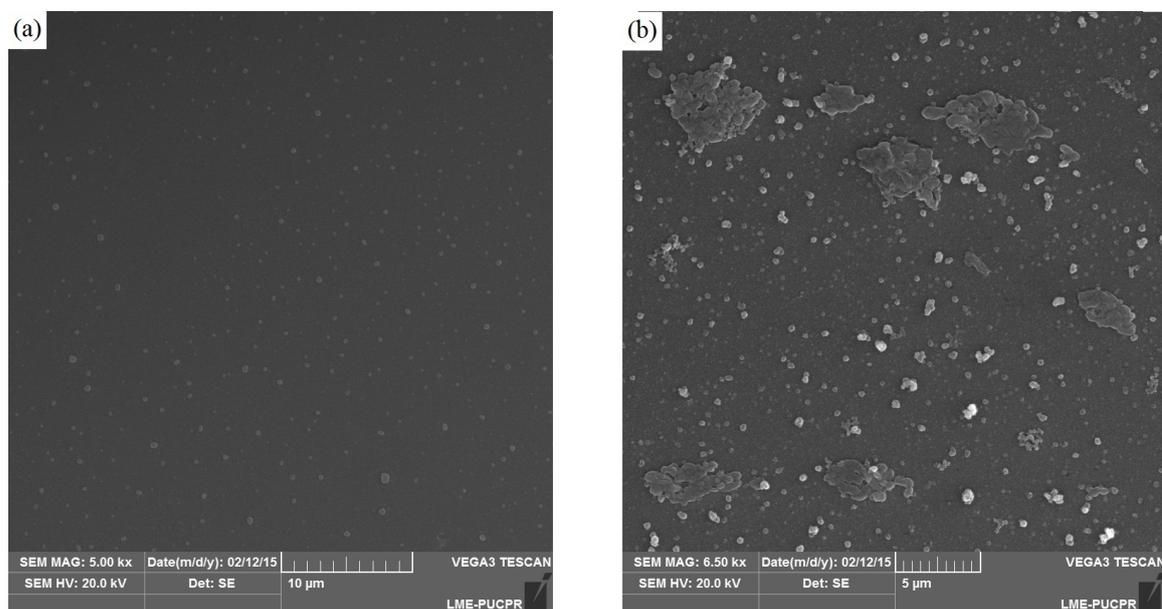


Figura 6.2: Imagens de filmes de PBT:RGO (100 nm) com duas ampliações diferentes.

Para filmes depositados como um composto (PBT:RGO) as imagens de MEV são semelhantes numa visão geral (Figura 6.2a), apresentando alguns aglomerados, haja vista que a polimerização ocorre através do mesmo processo que a polimerização do PBT. Não é possível, nesta imagem, ver as mesmas formações orientadas, referentes ao processo de secagem, isso porque, além da amplificação ser significativamente maior, entre as formações existem espaços “vazios”, que pode ser o caso da imagem apresentada.

A Figura 6.2b, por outro lado, além dos aglomerados já comentados, apresenta outras formações semelhantes a escamas, provavelmente de RGO. Imagens destas mesmas partículas estão disponíveis em [52] e apresentam as mesmas estruturas. Nesta referência os filmes foram feitos por *spin coating* em outra matriz polimérica, mas as estruturas são bastante semelhantes às discutidas neste texto, indicando, de fato, a presença do RGO no filme.

A morfologia dos filmes também foi investigada através de imagens de perfilometria. As imagens foram obtidas através de uma varredura de filmes de PBT, neste caso sem a inserção de RGO, de uma área de $0,25 \text{ mm}^2$, na qual o equipamento fez 500 varreduras, gerando uma resolução de $1 \mu\text{m}$. A partir da imagem mostrada na Figura 6.3 também foram extraídos os valores de rugosidade rms (R_{rms}), que para esta espessura são da ordem de $8,5 \text{ nm}$. O valor de R_{rms} foi calculado pelo software *Gwyddion*, utilizando a Equação (6.1) [66],

$$R_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_j^2} \quad (6.1)$$

onde $r_j = z_j - \bar{z}$, sendo z a medida da altura do filme e \bar{z} a média entre essas medidas. N é o número de medidas.

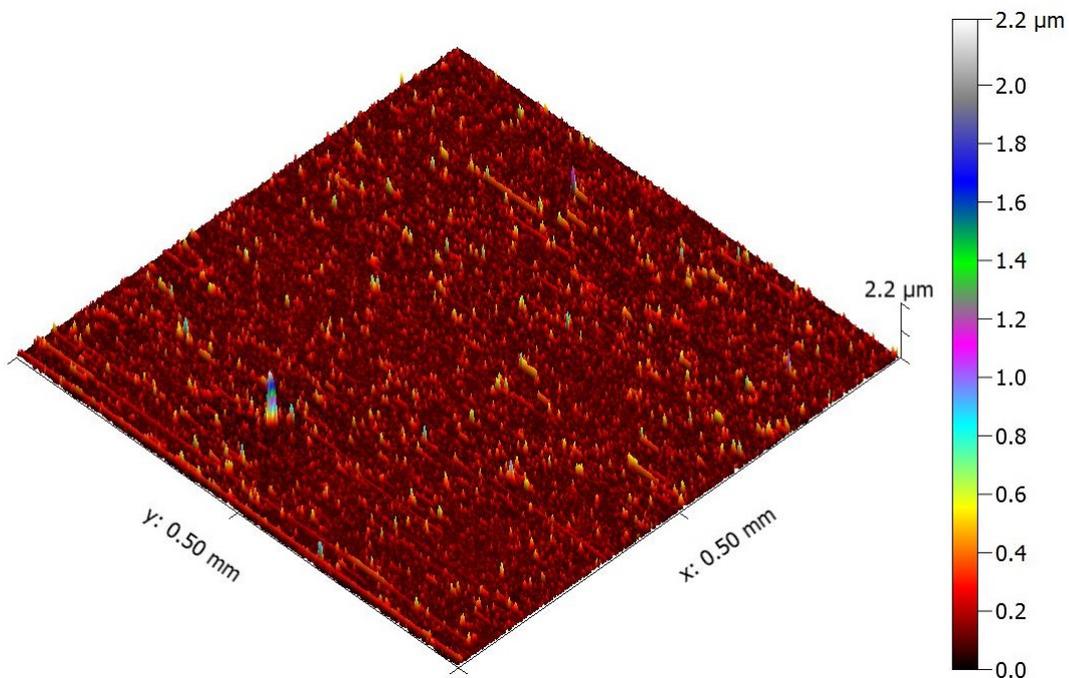


Figura 6.3: Perfilometria de filmes de PBT com espessura de 100 nm depositados sobre o ITO.

Do ponto de vista de células solares, a rugosidade do filme é um ponto importante. Alguns estudos indicam que as propriedades fotovoltaicas podem apresentar acréscimos

devido à maior área de contato entre os eletrodos e o material [67] ou pelo maior espalhamento da luz na interface metal/semicondutor [68]. A luz quando espalhada nessa interface é refletida para a camada ativa, aumentando a absorção.

6.2 Espectroscopia de UV-Vis

Os resultados da espectroscopia de UV-Vis para o PBT são bem conhecidos na literatura [13, 69, 70], assim é possível, por meio deles, comparar e averiguar a correta polimerização do material. Na Figura 6.4 temos a absorbância de filmes com diferentes espessuras e posteriormente também discutimos os resultados do compósito PBT:RGO. Na Figura 6.4b, a normalização dos espectros foi feita fazendo o maior valor como 1,0. Os demais valores do espectro foram proporcionalmente normalizados da mesma maneira.

Podemos observar que as curvas não sofrem alterações significativas em seu formato. Porém, como era de se esperar, filmes mais espessos absorvem mais luz na região de 480 nm, que é o principal pico de absorção deste material (Figura 6.4a). Os espectros não apresentam picos diferentes entre si relacionados à absorção de outras regiões do espectro visível, o que indica, além da correta polimerização, a ausência de outras estruturas no filme, que não o polímero.

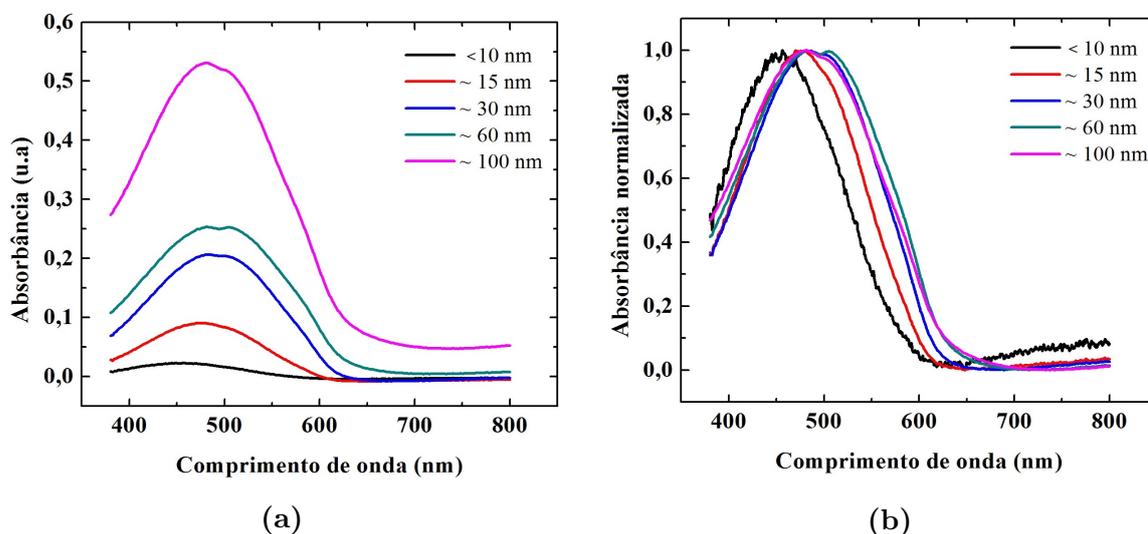


Figura 6.4: Em (a) absorbância dos filmes de PBT dedopado com diferentes espessuras, e em (b) absorbância normalizada. Ambos espectros foram extraídos a partir de filmes depositados na concentração de 0,05 M de BT.

Na Figura 6.4b é possível observar que a curva para as menores espessuras (<10 nm e 15 nm) têm um deslocamento para maiores energias. Isso mostra que o gap energético

para esta espessura do polímero é maior, o que pode estar relacionado a menor cristalinidade do filme na interface ITO/PBT. O ITO apresenta alguns problemas de interface, sendo comum o uso de tratamentos para amenizar esses efeitos [71]. A presença desses defeitos sugere que, no início da polimerização, o arranjo das cadeias é mais desordenado, aumentando a energia para a transição LUMO-HOMO. Isso porque a irregularidade morfológica do ITO pode tornar o campo elétrico não-uniforme naquela região, afetando a polimerização.

O estudo para constatar a formação do compósito PBT:RGO também foi feito por meio de UV-Vis. Inicialmente o polímero e o compósito foram analisados. Na Figura 6.5a (eixo preto) é possível observar um leve deslocamento do pico máximo de absorção no sentido de baixas energias no espectro. Um filme de RGO, feito por *casting*¹, foi também analisado e seu espectro normalizado é mostrado na Figura 6.5a (eixo azul). A ideia foi comparar a diferença entre os espectros do PBT e do PBT:RGO com o espectro do RGO. Assim, na Figura 6.5b, igualamos as curvas pretas e vermelhas da Figura 6.5a, com intuito de eliminar as diferenças causadas por variações da espessura. As curvas foram igualadas em 350 nm, uma vez que neste valor, o RGO também é zero, ou seja, não apresenta contribuições no espectro.

A diferença entre a curva verde e preta da Figura 6.5b, deveria ser similar a curva azul da Figura 6.5a. Para averiguar essa similaridade, na Figura 6.6 apresentamos essa diferença normalizada (ciano) com o espectro do RGO (azul).

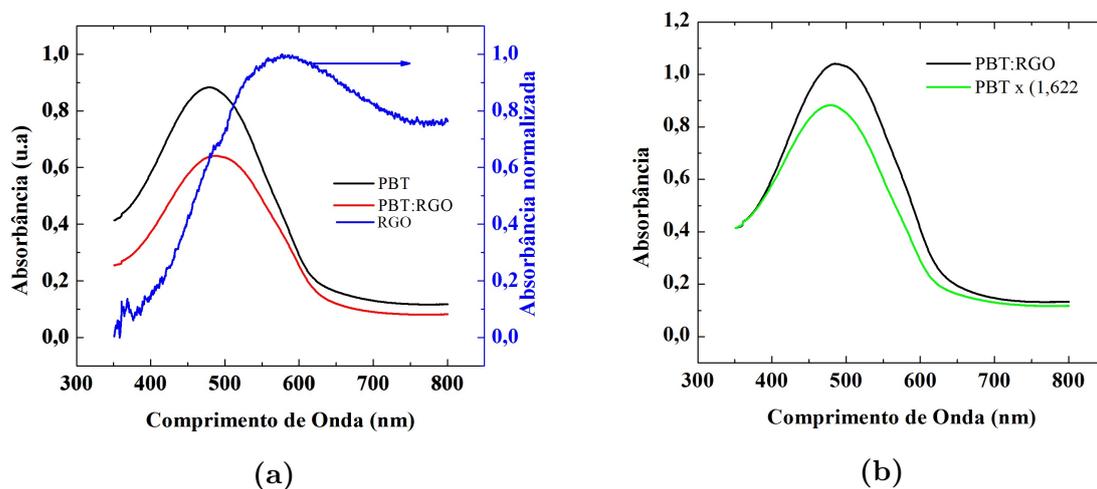


Figura 6.5: (a) Eixo esquerdo, espectros não normalizados de PBT (preto) e PBT:RGO (vermelho). Eixo direito, espectro normalizado do RGO (azul) feito por *casting*, e (b) Espectros do PBT (preto) e do PBT:RGO multiplicado por um fator de equivalência (verde).

¹A fabricação de filmes por *casting* é feita pingando-se uma quantidade do material dissolvido em solvente apropriado. Após a secagem do solvente, o filme está pronto.

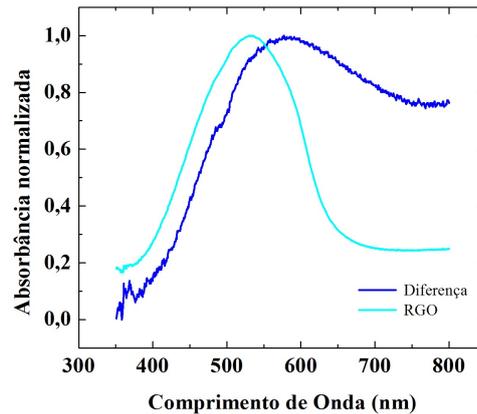


Figura 6.6: Comparação entre a diferença das a curvas preta e verde da Figura 6.5b e entre o espectro do RGO (azul).

Observe que, a comparação entre os dois espectros, na Figura 6.6, não mostra o pico na mesma região. Enquanto o pico para a diferença é em 530 nm, o pico para o RGO está em 580 nm. Isso indica que, provavelmente, o compósito PBT:RGO não se comporta como a simples soma dos dois espectros. Provavelmente existe alguns processo de transferência de carga entre esses dois materiais, de modo a modificar o espectro. No entanto, de modo geral é possível concluir que o RGO foi depositado eletroquimicamente.

6.3 Dispositivos Fotovoltaicos

6.3.1 Dispositivo nas estruturas ITO/PBT/Al e FTO/PBT/Al

Nesta sessão discutiremos os resultados dos dispositivos monocamada utilizando como eletrodo inferior o ITO e o FTO. Durante o desenvolvimento do trabalho várias espessuras foram estudadas, variando de 30 nm a 140 nm para o dispositivo com eletrodo de ITO. O dispositivo com eletrodo de FTO foi estudado apenas na espessura que se mostrou mais reprodutível. Nos gráficos a seguir mostramos as curvas $J \times V$ destes dispositivos e na Tabela 6.1 resumimos as propriedades dos mesmos.

Além das espessuras mostradas, foram confeccionados filmes menos espessos, no entanto, filmes de 20 nm, por exemplo, não puderam ser medidos, pois a deposição do eletrodo superior perfura o filme, gerando curto-circuito.

Os resultados mostram que os parâmetros das células têm uma dependência com a espessura, sendo que a monocamada a espessura de 100 nm se mostrou a mais eficiente, quanto ao rendimento. Filmes mais espessos absorvem uma intensidade maior de luz, como foi discutido anteriormente. Por outro lado, o aumento da espessura aumenta a

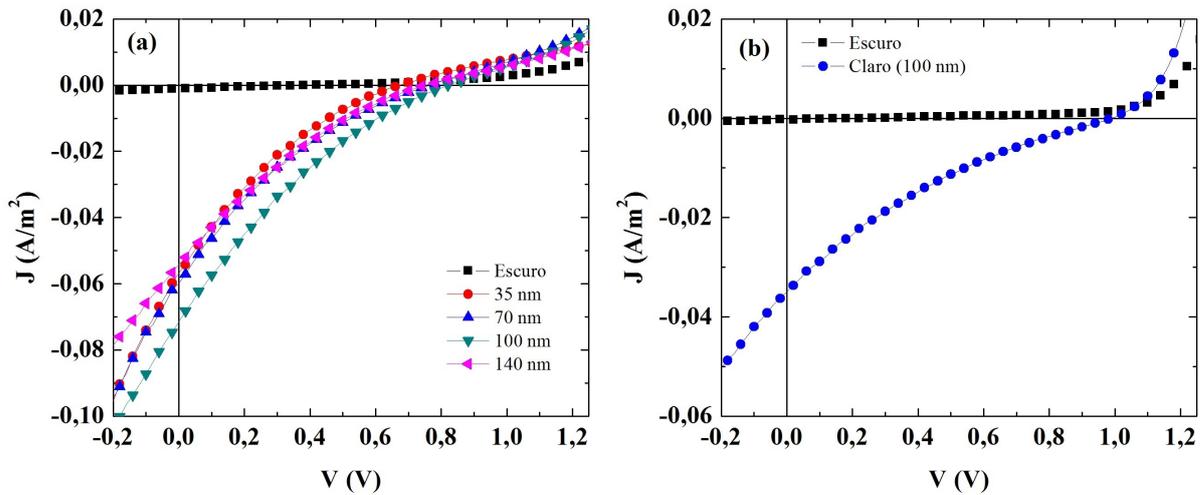


Figura 6.7: Curvas $J \times V$ para os dispositivos na estrutura (a) ITO/PBT/Al com diferentes espessuras e (b) dispositivos na estrutura FTO/PBT(100 nm)/Al.

Estrutura	J_{sc} (A/m ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	R_s ($\Omega \cdot m^2$)	R_{sh} ($\Omega \cdot m^2$)	η (%)
ITO/PBT(35 nm)/Al	0,057	0,68	17,5	37,5	6,6	0,0007
ITO/PBT(70 nm)/Al	0,060	0,76	16,6	32,2	7,1	0,0008
ITO/PBT(100 nm)/Al	0,071	0,82	17,8	31,3	6,7	0,0010
ITO/PBT(140 nm)/Al	0,054	0,74	18,6	40,1	8,7	0,0007
FTO/PBT(100 nm)/Al	0,035	0,98	17,3	31,0	15,1	0,0006

Tabela 6.1: Resultados para o dispositivo monocamada para diferentes espessuras de PBT e diferentes eletrodos.

distância que deve ser percorrida pelos portadores de carga para que estes atinjam o eletrodo. Por esta razão é necessário o estudo da dependência com a espessura. Para filmes com espessuras superiores a 140 nm a absorção é mais intensa, e conseqüentemente mais éxcitons são gerados. Em contrapartida, os resultados são inferiores. A este fato atribuímos a dificuldade que os portadores de carga enfrentam para atingir os eletrodos. Para filmes demasiadamente espessos os éxcitons recombinam e não são separados.

Os valores do fator de preenchimento mostrados na Tabela 6.1 sugerem que o processo de coleta de cargas nos eletrodos permanece inalterado para os valores de espessuras mostrados. As alterações na densidade de corrente são devidas ao balanço da intensidade de luz absorvida e facilidade de separação dos éxcitons. Os valores de R_s e R_{sh} também não apresentam grandes variações, indicando que as propriedades de transporte no filme não variam consideravelmente com o aumento da espessura. Pelo mesmo fator, pode-se dizer

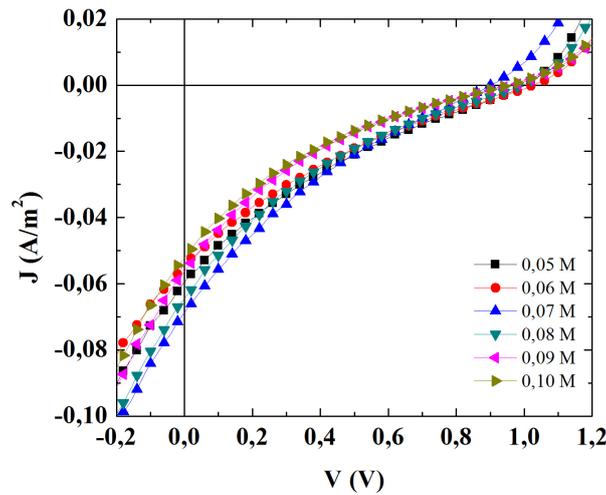


Figura 6.8: Curvas $J \times V$ para diferentes concentrações molares de BT.

que os defeitos, provavelmente de polimerização, estão presentes em todas as espessuras, dado o baixo valor de R_{sh} .

O dispositivo com eletrodo de FTO apresentou variações na corrente de curto-circuito e também no V_{OC} . A queda na corrente pode ser atribuída a menor transmitância do eletrodo e também a maior resistência, conforme foi discutido na sessão de materiais. Por um lado, a menor transmitância limita a geração de éxcitons, por outro lado a maior resistência facilita a recombinação na interface PBT/eletrodo.

A partir da espessura de 100 nm, estudamos também o efeito da concentração de monômero na solução. Alguns trabalhos reportam o uso de concentrações molares de 0,05 M [24], conforme foi utilizado. No entanto, com intuito de investigar o papel da concentração do monômero, outras concentrações de BT na solução foram testadas. As curvas $J \times V$ são expostas na Figura 6.8 e os demais parâmetros são mostrados na Tabela 6.2.

Concentração						
de BT (M)	J_{sc} (A/m ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	R_s ($\Omega \cdot m^2$)	R_{sh} ($\Omega \cdot m^2$)	η (%)
0,05	0,059	1,00	18,0	19,6	9,4	0,0010
0,06	0,054	1,02	17,7	24,4	9,8	0,0009
0,07	0,068	0,90	18,1	17,2	7,0	0,0011
0,08	0,064	0,98	15,9	22,9	7,5	0,0010
0,09	0,056	0,96	14,5	28,6	7,3	0,0008
0,10	0,052	0,94	15,9	32,6	7,2	0,0008

Tabela 6.2: Resultados para diferentes concentrações do monômero BT. Na tabela M=mol/L.

Como podemos observar na Tabela 6.2, os resultados não apresentaram mudanças significativas nos parâmetros analisados. A concentração que foi utilizada no restante do trabalho (0,05 M), apresenta um dos melhores valores, sendo que para 0,07 M encontramos a maior eficiência, no entanto este valor pouco difere dos demais.

6.3.2 Dispositivo na estrutura ITO/PBT/PBT:RGO/Al

Nas sessões anteriores discutimos a deposição das partículas de RGO em forma de compósito na matriz polimérica de PBT. Um vez que a deposição ocorreu, como mostraram as imagens de MEV e as espectroscopia de UV-Vis, esses filmes foram aplicados nos dispositivos fotovoltaicos. O RGO apresenta uma alta condutividade elétrica [72], assim o objetivo de inseri-lo na camada polimérica é de facilitar o transporte de cargas no filme, fazendo com que a separação de cargas seja facilitada.

Baseados nos resultados que tivemos com o dispositivo sem a inserção do RGO, concluímos que a espessura de 100 nm é a que apresenta melhores resultados, por não ser demasiadamente espessa, o que facilita a separação do éxciton, e por apresentar uma absorção relativamente elevada. Essa camada possui uma espessura que também facilita a evaporação do eletrodo de alumínio. Sendo assim, a tomamos como base para o estudo deste dispositivo.

Experimentos mostraram que a construção do dispositivo monocamada formada apenas do compósito PBT:RGO era ineficiente. Isso se devia ao fato de que a camada PBT:RGO, quando em contato direto com o ITO, facilitava a presença de caminhos diretos entre os dois eletrodos, gerando curto-circuito e/ou diminuindo o valor de R_{sh} . Por esta razão, adotamos a estrutura onde a camada ativa era PBT/PBT:RGO, sendo a primeira camada com espessura da ordem 30 nm e a segunda, formada pelo compósito, da ordem de 70 nm. Outras combinações destas duas camadas foram testadas, no entanto, esta se mostrou a mais eficiente.

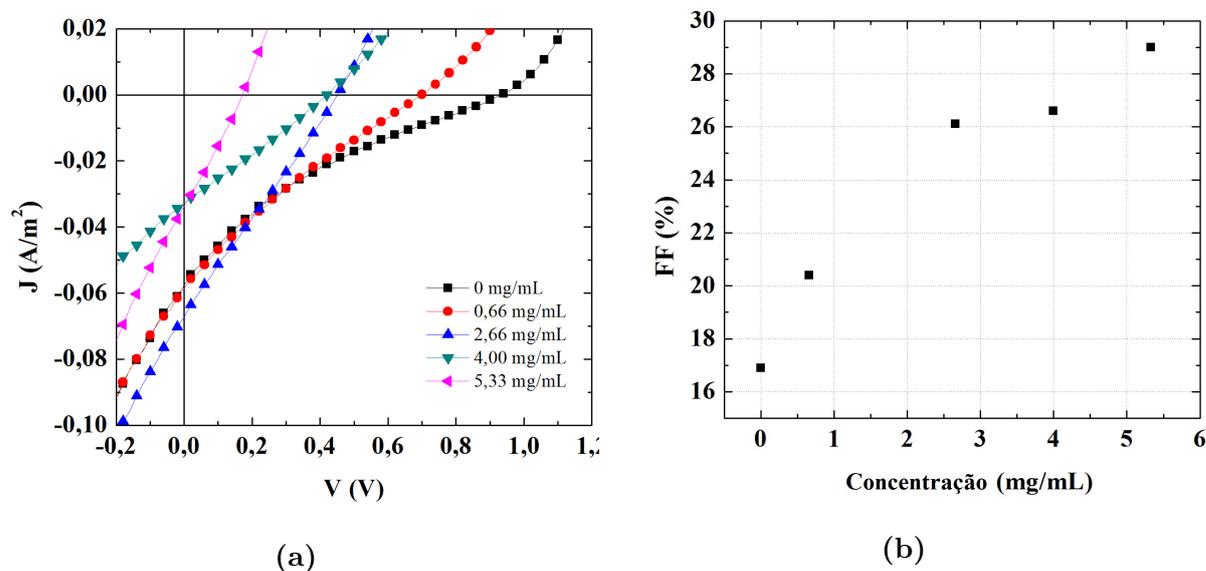


Figura 6.9: (a) Curva $J \times V$ para dos dispositivos na estrutura ITO/PBT/PBT:RGO/Al e (b) Variação do Fator de Preenchimento (FF) para diferentes concentrações de RGO na solução.

Concentração de RGO (mg/mL)	J_{sc} (A/m ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	R_s ($\Omega \cdot m^2$)	R_{sh} ($\Omega \cdot m^2$)	η (%)
0,00	0,057	0,92	16,9	16,3	7,2	0,0009
0,66	0,058	0,68	20,4	13,0	7,9	0,0008
2,66	0,067	0,44	26,1	5,7	6,3	0,0007
4,00	0,032	0,42	26,6	10,7	13,1	0,0003
5,33	0,033	0,16	29,0	3,9	5,6	0,0002

Tabela 6.3: Resultados para diferentes concentrações de RGO, na espessura de 100 nm na estrutura PBT/PBT:RGO.

Na Figura 6.9a temos as curvas $J \times V$ para estes dispositivos. Podemos perceber que, ao contrário do que supúnhamos, a inserção do RGO não apresentou melhoras no dispositivo. As curvas mostradas para diferentes concentrações indicam que as propriedades do dispositivo pioram com a inserção do RGO. O mesmo pode ser observado na Tabela 6.3, que mostra as demais propriedades da célula. No gráfico da Figura 6.9b, temos o FF em função da concentração, sendo este o único fator que apresentou melhores valores, em função do aumento da concentração.

A presença do RGO no dispositivo pode ter funcionado como centro de recombinação de cargas, de modo que com o aumento da concentração, mais pontos de recombinação estavam presentes. De modo geral, a resistência em série assumiu valores menores, con-

forme dados da Tabela 6.3. Por outro lado, ainda que a mobilidade de portadores seja maior nesse filme, a recombinação prejudica o dispositivo demasiadamente.

É possível perceber que as curvas $J \times V$ de todos os dispositivos apresentam uma grande distorção em formato de “S”, o que limita o fator de preenchimento a valores de 20 a 30%. Alguns autores discutem esse fenômeno em células solares orgânicas. As conclusões destes estudos mostram que o formato em “S” das curvas pode ter três fatores predominantes: i) barreiras de injeção do eletrodo, ii) barreiras de extração na interface doador/transportador de buracos ou iii) desbalanços nas mobilidades para elétron e buracos também no sistema doador aceitador [16, 55] Como o dispositivo é do tipo monocamada, não devemos ter barreiras energéticas nos eletrodos, o que nos leva a crer que o formato das curvas está relacionado à mobilidade de portadores, ou transporte através das interfaces. Em dispositivos bicamada construídos a partir do C₆₀, o formato da curva piorava consideravelmente, corroborando essa hipótese. Quando o sistema era do tipo D/A o desbalanço das mobilidades era ainda maior, provocando maiores distorções das curvas.

As eficiências apresentadas para estes dispositivos, de modo geral, giraram em torno de 0,001%. A aplicação do PBT como camada ativa em células solares já foi reportada anteriormente. Macedo *et al.* também estudaram o PBT aplicado à células solares. O melhor resultado obtido por eles foi de cerca de 0,03% [19]. No entanto, o PBT foi depositado por uma forma diferenciada, através de uma emulsão em meio aquoso, o que pode explicar a diferença encontrada. Além disso, os valores de V_{OC} encontrados são significativamente menores do que os apresentados neste trabalho, cerca de 0,2 V. Do mesmo modo, Nasybulin *et al.* construíram células solares de PBT, utilizando sistemas de heterojunção de camada com PEDOT:PSS e C₆₀ [73]. Os resultados obtidos também não ultrapassaram os 0,03% de eficiência, mesmo utilizando a combinação destes dois materiais que são conhecidos por melhorar o comportamento fotovoltaico de dispositivos.

Too *et al.* [74] realizaram uma análise com uma série de polímeros derivados do tiofene, entre eles o PBT. Os resultados são bastante semelhantes aos nossos. As melhores condições de deposição geraram valores de cerca de 0,003%. No entanto, na maior parte dos casos os valores foram da ordem de 10^{-4} % de eficiência. Além do PBT, outros derivados como poli(3 - metiltiofeno), com resultados de 5×10^{-5} %, o politertiofeno, além de alguns copolímeros foram também discutidos. Entre todos as condições/polímeros tentados apenas uma alcançou valores da ordem de 10^{-2} %.

Cutler *et al.* [75] também avaliaram a performance do PBT com diferentes substituintes no processo de polimerização. Novamente, os resultados não ultrapassam os 0,003% em eficiência.

De modo geral, é difícil comparar as eficiências de dispositivos fotovoltaicos, dada a

grande variedade de métodos, materiais e estruturas utilizadas na área de células solares orgânicas. Do ponto de vista de eficiência, o maior valor obtido até o momento foi de 13,2%, conseguido pela empresa Heliatek[®][76]. Isso significa que, nos diversos sistemas que existem na literatura, os valores variam entre os que apresentamos, para sistemas mais simples, até valores elevados, como foi o caso da eficiência obtida por esta empresa.

Conclusões

O poli(2,2' - bitiofeno) apresentou propriedades fotovoltaicas, podendo ser aplicado em dispositivos. Por meio de deposições eletroquímicas, foram fabricados e analisadas as respostas fotovoltaicas de filmes de diversas espessuras.

Ao final de diversas abordagens com o intuito de melhorar a propriedades do dispositivos fotovoltaicos na estrutura monocamada, concluímos que o material não respondeu de maneira satisfatória para esta aplicação. Os dispositivos fabricados a partir de filmes de 100 nm utilizando apenas o polímero como camada ativa apresentaram os melhores resultados. Tentativas feitas, como a inserção de camadas transportadoras de cargas, construção de um sistema doador/aceitador e a utilização de partículas condutoras na forma de compósito se mostraram ineficientes para este polímero.

A partir dos resultados é possível concluir também que, dadas as abordagens que tomamos, a mais eficiente foi a otimização da espessura. Além disso, foi possível realizar a deposição eletroquímica do compósito PBT:RGO e testá-lo como camada ativa para dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

O objetivo inicial deste trabalho foi investigar o comportamento do compósito PBT:RGO para a aplicação em fotovoltaicos. Uma vez apresentados os resultados que mostram o mau desempenho do compósito, enquanto camada ativa em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, podemos justificar o motivo de não termos dado continuidade à investigação desses dispositivos. Assim, a seguir, daremos início ao estudo de novos dispositivos.

Parte II

Aplicação em Dispositivos Termoelétricos

Introdução à Termoeletricidade

8.1 A termoeletricidade na história

Ainda que a fotoeletricidade esteja mais desenvolvida atualmente, o *efeito termoelétrico* e o *efeito fotovoltaico* foram descobertos com apenas duas décadas de diferença entre si, em 1839 e 1821, respectivamente. O efeito termoelétrico foi descoberto nesta data pelo físico alemão Thomas Johann Seebeck (1770-1831). O pesquisador observou que quando se aquecia um circuito com duas junções de dois metais diferentes, submetendo-as a temperaturas diferentes, observava-se a deflexão de uma agulha magnética [77]. Seebeck não percebeu que tratava-se de um efeito elétrico, cuja deflexão era causada pela corrente gerada no sistema. Sua primeira suposição apontava para um efeito magnético relacionado com o campo magnético da Terra. Somente anos mais tarde Hans Christian Ørsted (1777-1851) retificou o erro cunhando, posteriormente, o termo *termoeletricidade*.

O termo *efeito termoelétrico*, na realidade, engloba três efeitos que foram separadamente observados. São eles o efeito Seebeck, cuja data de descoberta foi mencionada acima, o efeito Peltier e o efeito Thomson. O efeito Peltier foi descoberto em 1834 por Jean Charles Athanase Peltier (1785-1845) e o efeito Thomson foi descoberto por Lord Kelvin (1824-1907) em 1851. Juntos, o entendimento desses três fenômenos propiciaram o desenvolvimento de alguns dispositivos termoelétricos, como refrigeradores e geradores termoelétricos.

No efeito Seebeck a diferença de potencial gerada entre as junções de dois materiais diferentes a diferentes temperaturas é proporcional à temperatura, cuja constante de proporcionalidade é conhecida como coeficiente de Seebeck. Já no efeito Peltier, ao passar por uma junção uma corrente elétrica é capaz de aquecer ou resfriar a junção, dependendo do sentido da corrente, cuja observação foi feita por Lenz em 1838. Vinte anos mais tarde,

em 1851, Lord Kelvin descreveu matematicamente a física relacionada a esses fenômenos, mostrando que se tratavam de propriedades termodinâmicas da matéria. Conhecidas como Relações de Kelvin, as equações proveniente deste estudo foram capazes de antecipar o efeito Thomson, que previa a absorção ou produção de calor quando uma corrente elétrica passa por um metal com gradiente de temperatura.

Depois de sua descoberta, a termoeletricidade passou por ápices e declínios. Após a primeira guerra mundial, por volta de 1920, ela foi largamente estudada atingindo eficiência de 5% em alguns refrigeradores. No entanto, algumas discussões apontavam para um limite superior na eficiência, devido a fatores termodinâmicos, que enfraqueceram o estudo e aplicação destes dispositivos. A primeira demonstração de funcionamento foi feita por H. Julian Goldsmid em 1954 utilizando telureto de bismuto (Bi_2Te_3). Além disso, ele também contribuiu para o estudo de materiais para a aplicação nesta área, salientando a importância da alta mobilidade e da massa efetiva, além da baixa condutividade térmica, fatores que influenciam positivamente em semicondutores a serem aplicados em dispositivos termoelétricos.

De maneira geral, a aplicação do efeito Seebeck se dá na construção de geradores termoelétricos, como os utilizados pela NASA nas viagens espaciais Apollo, Pioneer, Viking, Voyager, Galileo e Cassini. Nesses casos, os geradores utilizados convertiam o calor de reações a partir de plutônio 238 (Pu 238) em energia elétrica, através de pares termoelétricos, uma vez que a irradiação solar era demasiadamente fraca nesta área para possibilitar o uso de fotocélulas [78]. O efeito Peltier, por sua vez é aplicado na construção de refrigeradores. Esses dois efeitos podem ser relacionados pela segunda relação de Thomson, que mostra que os efeitos são, na realidade, o inverso um do outro:

$$\Pi = TS \quad (8.1)$$

Onde Π , T e S são a coeficiente de Peltier, a temperatura e o coeficiente de Seebeck, respectivamente, que serão discutidas a seguir.

8.2 Corrente elétrica provocada por um gradiente de temperatura e Efeito Seebeck

Correntes elétricas são normalmente abordadas quando geradas por uma diferença de potencial aplicada a um condutor. Entretanto, como já mencionamos, no ano de 1839 Seebeck observou uma relação entre a eletricidade e a temperatura. Aqui, descrevemos brevemente a origem física do efeito Seebeck.

A descrição de um material composto por elétrons (férmions) é feita através da distribuição de Fermi-Dirac [35]. A corrente elétrica, de modo geral, é causada por uma diferença nesta distribuição. Quando tratamos de correntes proporcionadas por uma diferença de potencial aplicada, estamos acrescentando ou decrescendo o potencial eletroquímico (μ) do material nas extremidades onde aplicamos a diferença de potencial. Por outro lado, como podemos ver na Equação (8.2), essa não é a única maneira de alterar a função $f(E)$. Uma variação em T também proporciona uma alteração na distribuição.

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (8.2)$$

Suponhamos dois contatos com o mesmo potencial eletroquímico, expostos a duas diferentes temperaturas, T_1 e T_2 , com $T_1 > T_2$. Assim, a distribuição $f(E)$, assumirá valores $f_1(E)$ e $f_2(E)$ (ver Figura 8.1a). Essa diferença, entre as duas distribuições, representada na Figura 8.1b, faz com que surja um deslocamento de cargas no material, dando origem à diferença de potencial que observamos quando aplicamos uma diferença de temperatura.

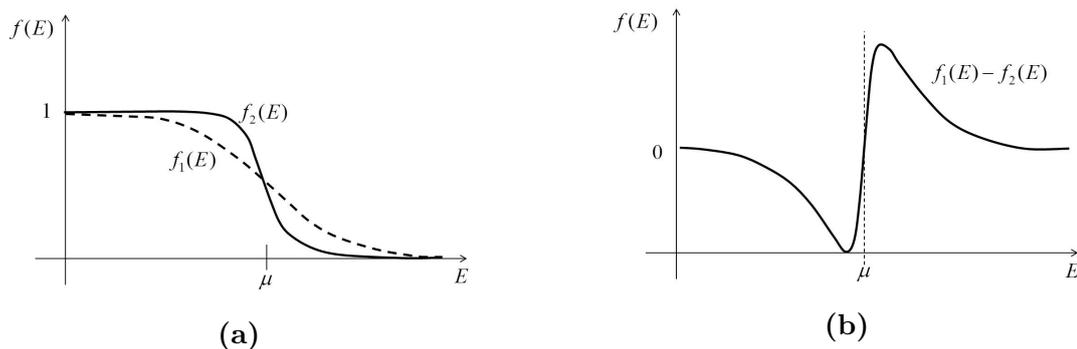


Figura 8.1: (a) Distribuição de Fermi-Dirac para duas diferentes temperaturas ($T_1 > T_2$), onde $f_1(E)$ representa a extremidade fria e $f_2(E)$ representa a extremidade quente. (b) Diferença entre $f_1(E)$ e $f_2(E)$. Ambas adaptadas de [79].

O ponto mais importante é que a diferença ($f_1(E) - f_2(E)$) entre as distribuições assume valores negativos abaixo do potencial eletroquímico e valores positivos acima do potencial eletroquímico. Isso faz com que a corrente elétrica assuma diferentes sentidos. Acima do potencial eletroquímico, elétrons fluem do lado quente para o lado frio. Abaixo do potencial eletroquímico, elétrons fluem do lado frio para o lado quente. Esse fenômeno não levaria ao surgimento de corrente, uma vez que existem elétrons se movendo nos dois sentidos. No entanto, para materiais semicondutores inorgânicos do tipo n, à medida que a energia aumenta na banda de condução, o número de estados também aumenta. Assim, o número de elétrons que vai do lado quente para o lado frio ($E > \mu$, maior densidade de estados) é maior do que o número de elétrons que vão do lado frio para o lado quente

($E < \mu$, menor densidade de estados). A corrente total passa então a ser de elétrons que vão do lado quente para o lado frio.

Para materiais semicondutores inorgânicos do tipo p, à medida que a energia aumenta na banda de valência, o número de estados diminui. Por isso, o número de elétrons que vai do lado quente para o lado frio ($E > \mu$, menor densidade de estados) é menor do que o número de elétrons que vai do lado frio para o quente ($E < \mu$, maior densidade de estados) e a corrente passa a ser dominada por elétrons que vão do lado frio para o lado quente [79, 80]. Por esta razão, materiais do tipo n apresentam potencial negativo na extremidade fria e potencial positivo na extremidade quente. Por outro lado, materiais do tipo p apresentam potencial positivo na extremidade fria e potencial negativo na extremidade quente.

Para metais, os valores de coeficiente de Seebeck são normalmente baixos quando comparados com semicondutores, alguns $\mu\text{V/K}$ [81] enquanto semicondutores podem apresentar valores de alguns mV/K . Essa diferença pode ser explicada pela posição do potencial eletroquímico na distribuição de energias. Normalmente, esses materiais são apenas utilizados em termopares devido ao seu baixo desempenho termoelétrico.

Como mencionamos anteriormente, os efeitos termoelétricos podem ser divididos em três, entretanto, para a discussão do dispositivo que será apresentado posteriormente, consideraremos apenas o efeito Seebeck.

O efeito Seebeck é caracterizado pelo surgimento de uma diferença de potencial ΔV entre dois condutores ou semicondutores a partir de uma diferença de temperatura ΔT nesses dois materiais. Essa diferença de potencial é normalmente da ordem de alguns microvolts, por grau.

A partir deste efeito define-se o *coeficiente de Seebeck* (S). Também chamado de potência termoelétrica, potência térmica ou sensibilidade termoelétrica, esse coeficiente é uma medida da diferença de potencial induzida a partir da diferença de temperatura no dispositivo. A Equação (8.3) [82, 83] representa matematicamente o coeficiente e é usualmente expressa em microvolts por Kelvin ($\mu\text{V/K}$).

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{V_{\text{quente}} - V_{\text{frio}}}{T_{\text{quente}} - T_{\text{frio}}} \quad (8.3)$$

No que se refere à condução de calor, ao considerarmos uma barra que é aquecida em uma de suas extremidades podemos assumir a lei de Fourier que descreve a corrente térmica que ocorrerá no sistema. Esta corrente térmica é proporcional ao gradiente de temperatura, mas no sentido contrário, uma vez que o gradiente de temperatura aponta

para a fonte de calor:

$$\vec{j}^q = -\kappa \nabla T \quad (8.4)$$

onde a constante de proporcionalidade κ é a condutividade térmica e é positiva, uma vez que a corrente térmica flui na direção oposta à direção do gradiente de temperatura [38], que aponta para a fonte de calor.

Nestas considerações, o transporte térmico é efetuado por portadores de carga livres e por fônons. A corrente térmica proveniente dos portadores de carga que se difundem em direção ao lado não aquecido da amostra ocorre devido aos fatores que já abordamos. Já a contribuição dos fônons é proveniente das vibrações da rede que são mais intensas nas regiões aquecidas devido à forte contribuição térmica. Efetivamente, esses processos implicam na difusão de portadores de cargas para o lado não aquecido, gerando também uma corrente elétrica. O surgimento da corrente elétrica pode também ser entendido pelo aparecimento de um campo termoelétrico proporcional ao gradiente de temperatura mas no sentido contrário, que é convencionalmente definido pela Equação (8.5):

$$\vec{E} = -S \nabla T \quad (8.5)$$

quando o coeficiente Seebeck é definido como na Equação (8.3).

Em um sistema aberto, a corrente existirá até que o acúmulo de cargas na extremidade não aquecida gere outro campo elétrico contrário de mesma magnitude, que impedirá que a difusão continue. Quando o circuito é fechado, esse campo continua a existir, mantendo a diferença de potencial mencionada na Equação (8.3) [38].

Além das propriedades mencionadas, os geradores termoelétricos costumam ser caracterizados por uma grandeza adimensional chamada de *figura de mérito*, ZT [82, 83]. Essa grandeza é utilizada para mensurar o quão eficiente é um dispositivo, e é definida pela Equação (8.6),

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T \quad (8.6)$$

onde σ é a condutividade elétrica, S é o coeficiente de Seebeck, κ é a condutividade térmica e T é a temperatura. Essa grandeza é inversamente proporcional à condutividade térmica, de modo que condutores, normalmente, não são uma boa opção para a construção de dispositivos termoelétricos. Por outro lado, a dependência quadrática com o coeficiente de Seebeck faz deste o parâmetro mais importante, o que justifica o estudo que foi desenvolvido neste trabalho.

O cálculo da figura de mérito, como mostrado na Equação (8.6), necessita de quatro grandezas. Entretanto, abordaremos aqui apenas o estudo do coeficiente de Seebeck, uma

vez que as medidas de condutividade térmica e elétrica não puderam ser realizadas devido a indisponibilidade experimental. O PBT não é uma material amplamente estudado, e as medidas de condutividade térmica e de condutividade elétrica para filmes preparados nas mesmas condições, não foram encontradas. Por esta razão, não fizemos uma estimativa da figura de mérito dos dispositivos.

8.3 Estrutura dos dispositivos comerciais

A diferença de dopagem em materiais semicondutores possibilitou o desenvolvimento de dispositivos mais sofisticados. Como o surgimento do campo elétrico ocorre de maneira oposta nesses dois tipos de materiais, o tipo p e o tipo n , é possível construir dispositivos que funcionem similarmente a uma bateria, tendo uma polaridade negativa e outra positiva. A Figura abaixo (8.2) demonstra essa configuração, que a é mais utilizada nesta tecnologia.

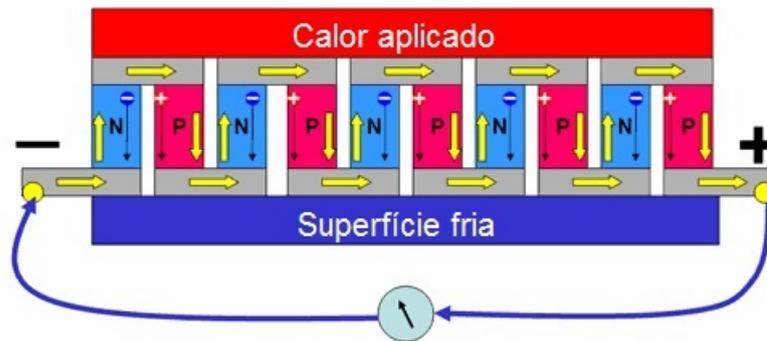


Figura 8.2: Representação de um gerador termoelétrico. O material do tipo n acumula elétrons no lado mais frio enquanto que o material do tipo p acumula buracos na superfície mais fria, proporcionando a geração de corrente no dispositivo. Imagem adaptada de [84].

Na Figura 8.2, a diferença da ação do campo elétrico resultante faz com que o acúmulo de carga aconteça de maneira oposta, resultando em uma corrente elétrica que, neste tipo de dispositivo, ocorre com a ligação em série ou em paralelo de materiais do tipo n e do tipo p , alternadamente. Quando ligado em série a arquitetura possibilita o aumento da diferença de potencial gerada pelo dispositivo. Por outro lado, quando ligado em paralelo a corrente produzida é maior.

Um dos maiores problemas em relação aos dispositivos termoelétricos é que o aumento da condutividade elétrica, normalmente acarreta no aumento da condutividade térmica [85]. Em metais, a Lei de Wiedemann–Franz [86] estabelece que a contribuição eletrônica para a condutividade térmica é proporcional à condutividade elétrica.

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT \quad (8.7)$$

Onde L é o fator de Lorenz, e vale $2,4 \times 10^{-8} \text{ J}^2 \text{ K}^{-2} \text{ C}^{-2}$ para eletrons livres. Esse fator varia com a concentração de portadores de carga [86].

O principal fator limitante nesses dispositivos ainda é a baixa figura de mérito ZT obtida. Alguns trabalhos, como o realizado por Ila D. [87], reportam figuras de mérito acima de 3%. No entanto, esses valores são menores quando aplicados a dispositivos. Do ponto de vista de eficiência, a Figura 8.3 representa uma previsão do que se espera para a eficiência de dispositivos termogeradores, com diferentes figuras de mérito. Na imagem a figura de mérito é apresentada como Z , sendo que, quando multiplicada pela temperatura torna-se ZT .

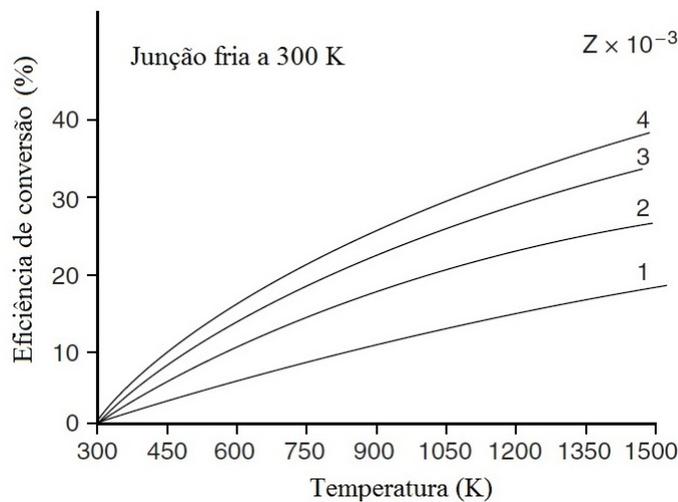


Figura 8.3: Eficiência de conversão para diferentes figuras de mérito. Nesta imagem, a figura de mérito é expressa como unidade dimensional (Z), quando multiplicada pela temperatura, torna-se ZT . Imagem adaptada de [82].

Como prevê a imagem, um dispositivo com uma figura de mérito de $3 \times 10^{-3}/\text{K}$, teria uma eficiência de 20%, se operando com uma diferença de temperatura de 500 K [82]. Biswas *et al.* reportam figuras de mérito de de $\approx 2, 2$, e preveem eficiências de até 20% [88]. No entanto, os valores encontrados em dispositivos comerciais são menores, e giram em torno de 6%, por exemplo [89].

Um dos problemas relacionados aos geradores termoelétricos é a alta resistência de saída, que usualmente é maior que 20Ω em dispositivos ligados em série [90], como o da Figura 8.2. Nestes casos, a potência gerada é dissipada e perdida na alta impedância do dispositivo. Para atingir uma melhor performance é comum, nos dispositivos comerciais, colocar-se uma grande quantidade de dispositivos em paralelo e alguns em série, minimizando assim a perda de energia.

Dispositivos Termoelétricos Orgânicos

As discussões apresentadas no início da Parte II deste trabalho revelam as dificuldades em aprimorar as propriedades, e mais efetivamente, a figura de mérito de geradores termoelétricos (TEGs) inorgânicos. Esse fator limita a sua aplicabilidade, por estes tornarem-se economicamente inviáveis. Por outro lado, já abordamos as vantagens no uso de materiais orgânicos, dada a sua processabilidade e baixo custo de produção, se pensados em larga escala. Além disso, as propriedades de polímeros semicondutores podem ser úteis na confecção de TEGs mais eficientes.

A alta condutividade elétrica de alguns polímeros orgânicos (11110 S cm^{-1} , no caso da poliacetileno dopado com iodo [91], por exemplo) sustentou o início das investigações das propriedades termoelétricas destes materiais [92]. Ademais, os polímeros apresentam baixa condutividade térmica, tipicamente abaixo de $1 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ [93] e a possibilidade de dopagem, que está diretamente relacionada ao aumento da condutividade elétrica [94]. Esses dois fatores são propriedades que podem tornar os polímeros orgânicos uma boa opção na busca pelo acréscimo dos valores de ZT .

Em metais, o transporte de calor é feito, em sua maioria, por elétrons. Dessa propriedade vem a lei de Wiedemann-Franz [93], que estabelece a relação entre a condutividade elétrica e a condutividade térmica. No entanto, em materiais orgânicos essa relação não é válida, uma vez que grande parte do transporte térmico é realizado por fônons, nestes materiais. Isso significa que o aumento da condutividade elétrica, que pode ser obtido através da dopagem, por exemplo, não necessariamente aumenta a condutividade térmica dos materiais.

A maior parte dos estudos de TEGs em polímeros é realizada com polímeros como o poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS) ou ainda com variações

do mesmo com diferentes dopagens e formulações. Além do PEDOT:PSS também há uma série de trabalhos com P3HT e polianilina (PANI). Abaixo, na Tabela 9.1, apresentamos as propriedades de alguns polímeros:

Polímeros	σ (S cm ⁻¹)	S (μ V K ⁻¹)	PF (μ W m ⁻¹ K ⁻²)
PEDOT:PSS (PH750)	570	13,5	10,4
PEDOT:PSS (PH500)	175	23,0	8,5
PEDOT:ClO ₄	16,8	74,0	9,2
PT:ClO ₄	201	23,0	10,3
PANi:CSA	260	14,0	5,0
PPy:Tos	170	11,0	2,0
PA:I _x	11110	28,4	900,0
PEDOT:Tos	1354	79,7	861,0
PEDOT:Tos	923	117,0	1270

Tabela 9.1: Propriedades termoelétricas de polímeros em torno de 300 K. Adaptada de [93].

A Tabela 9.1 mostra alguns valores das propriedades de materiais aplicados à termoeletricidade. Baseado em apenas uma propriedade, é difícil afirmar se esse valor é relevante, uma vez que é a figura de mérito que define a “qualidade” do material. Ainda assim, há uma série de abordagens que buscam otimizar os valores dos parâmetros termoelétricos. As tentativas de melhoramento dessas propriedades estão normalmente relacionadas ao estudo da orientação das cadeias poliméricas, dos efeitos da morfologia [95] (ambos que levariam a uma maior condutividade), da concentração de portadores de carga [96], das estruturas químicas das cadeias e da arquitetura dos dispositivos [93, 97].

A arquitetura dos dispositivos é bastante importante, pois pode influenciar crucialmente nas propriedades de transporte do dispositivo. Tanto a condutividade elétrica quanto térmica podem apresentar variações em função da direção da aplicação do gradiente de temperatura. Alguns trabalhos, assim como o que desenvolvemos nesta aplicação, demonstram medidas do coeficiente de Seebeck através da aplicação de um gradiente de temperatura ao longo da espessura do filme fino de polímero, em uma estrutura de sanduíche [98–100]. Isso porque, dada a forma de empilhamento das cadeias poliméricas, o transporte eletrônico e o de calor não necessariamente serão iguais, quando comparado com medidas ao longo do comprimento da amostra. Se o polímero apresenta uma determinada orientação nas cadeias, por exemplo, a condutividade elétrica e/ou térmica pode ser anisotrópica [101].

Na arquitetura vertical, onde o dispositivo é construído em uma estrutura sanduíche, o espalhamento de fônons na interface polímero/metal é facilitada [100], diminuindo a

transferência de calor. A reflexão difusa que ocorre na interface depende fortemente da rugosidade, e é devida à interferência dos pacotes de onda dos fônons com a interface, quando a rugosidade e o comprimento de onda dos fônons têm dimensões comparáveis [102]. Além disso, existe o “descasamento” entre a difusividade térmica do filme e a do eletrodo, que diminui o transporte de calor em filmes finos [103].

Além disso, a deposição de filmes finos normalmente acontece sobre um substrato que será posteriormente colocado sobre uma superfície quente, por exemplo. Portanto, a aplicação seria facilitada se conhecêssemos as propriedades termoelétricas ao longo da espessura da amostra. Por esta razão, o presente trabalho foi desenvolvido nesta linha de investigação. A seguir discutiremos a abordagem e os materiais que adotamos para atender à essa questão.

Materiais e Métodos

Muitos dos materiais e métodos utilizados na confecção dos dispositivos termoelétricos foram igualmente utilizados, e portanto explicados, na seção de Materiais e Métodos das células solares. Assim, aqui apenas descrevemos os materiais, considerando que o leitor já está familiarizado com os processos. Os métodos não explicados serão discutidos neste capítulo.

10.1 Materiais

Foram utilizados como eletrodos inferiores o ouro e o ITO. Estes dois materiais foram escolhidos devido às diferentes respostas que causam no coeficiente de Seebeck quando utilizados com PBT. Essas propriedades serão abordadas posteriormente. As lâminas de ITO utilizadas possuem as mesmas características que as que foram discutidas na sessão de células solares. Além disso, utilizamos lâminas de vidro, sobre as quais o ouro foi depositado. Anteriormente à deposição do ouro, as lâminas de vidro passaram por um processo de silanização [104, 105], que será descrito adiante.

Como camada termoeletricamente ativa utilizamos o PBT, depositado a partir de uma solução igual àquela discutida no início deste trabalho (0,05 M BT e 0,1 M LiClO_4). As medidas de diferenças de potencial geradas a partir de um gradiente de temperatura requerem a presença de um eletrodo sobre os filmes. Utilizamos o alumínio como eletrodo, por ser um metal relativamente estável à oxidação. Além de fácil manipulação, o alumínio já havia sido aplicado nos dispositivos fotovoltaicos na mesma função. Além disso, o valor da função trabalho do alumínio é próxima ao valor do LUMO do PBT.

10.2 Métodos

10.2.1 Dispositivo com eletrodo de ITO

O dispositivo termoeétrico foi estudado em duas etapas, através de dois dispositivos separadamente. Um deles com eletrodo inferior de ouro e outro com eletrodo inferior de ITO. Algumas propriedades do ITO já foram discutidas na sessão de células solares. Para a aplicação nos dispositivos termoeétricos, foram cortadas lâminas de aproximadamente 4 cm² que, quando em tamanho ideal, eram submetidas às mesmas condições de lavagem, excluindo-se o processo de corrosão. Uma vez limpas, as lâminas estavam prontas para receber o filme polimérico.

Depois de depositada a espessura desejada do polímero, as amostras foram secas em jato de ar. Devido à grande espessura dos filmes utilizados, de 700 a 1000 nm, depois de depositar os filmes as amostras foram submetidas a vácuo à temperatura ambiente por 24 horas a uma pressão de 650 mm Hg, para garantir a eliminação do solvente.

Após a secagem, foram depositados os contatos superiores. Em função das espessuras, esses filmes permitem o uso de eletrodos mais espessos, o que facilita a medida de potencial. A partir da evaporação de aproximadamente 100 mg de Al, com uma distância de 22 cm entre o cadinho e as amostras, foram obtidos filmes de 100±5 nm de espessura, medidas por perfilometria. Todos esses processos são demonstrados na Figura 10.1.

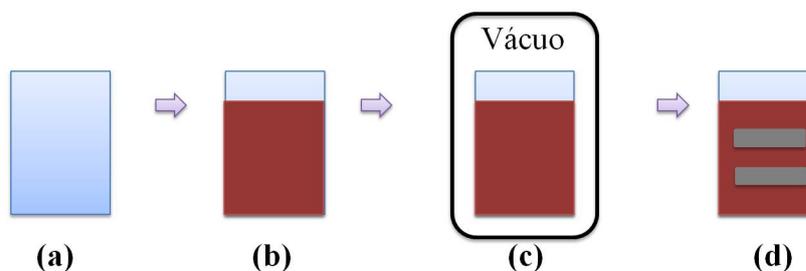


Figura 10.1: Processo de fabricação do dispositivo com eletrodo de ITO: Em (a) a lâmina de ITO limpa, em (b) a deposição da camada de PBT. Em (c) a secagem à vácuo seguido por (d) evaporação do eletrodo de alumínio.

10.2.2 Dispositivo com eletrodo de ouro

O outro dispositivo foi fabricado sobre o eletrodo de ouro. Inicialmente a lâmina de vidro foi dividida em aproximadamente 4 cm², seguido da evaporação do eletrodo de ouro, evaporado termicamente. Para este eletrodo, mantendo a mesma distância entre o cadinho

e a amostra e utilizando aproximadamente 85 mg de ouro, os filmes gerados apresentaram espessura de cerca de 100 nm.

O ouro possui uma baixa adesão em substratos de vidro, o que implica na necessidade de depositar sobre vidro, anteriormente ao ouro, uma monocamada de 3-(Trimetoxisilil)-1-propantíol [104]. Esse processo é conhecido como silanização e melhora a adesão do eletrodo de ouro no vidro [106]. Para tanto, preparamos uma solução de 750 μL de água deionizada, 750 μL de 3-(Trimetoxisilil)-1-propantíol em 30 mL de álcool isopropílico [105]. O substrato deve ser mergulhado na solução e posteriormente mergulhado em álcool isopropílico puro, sendo posteriormente seco em jato de ar. O procedimento deve ser repetido três vezes a fim de garantir o recobrimento da superfície.

Após a silanização e a evaporação do eletrodo de ouro, o eletrodo está pronto para receber o PBT. A partir da mesma solução depositamos o PBT na espessura desejada. A amostra então foi seca em jato de ar, seguido pelo tratamento em câmara de vácuo e posterior evaporação do eletrodo de alumínio. Pelas mesmas razões descritas anteriormente, os eletrodos de alumínio podem ter espessura de aproximadamente 100 nm. A Figura 10.2 mostra esses processos.

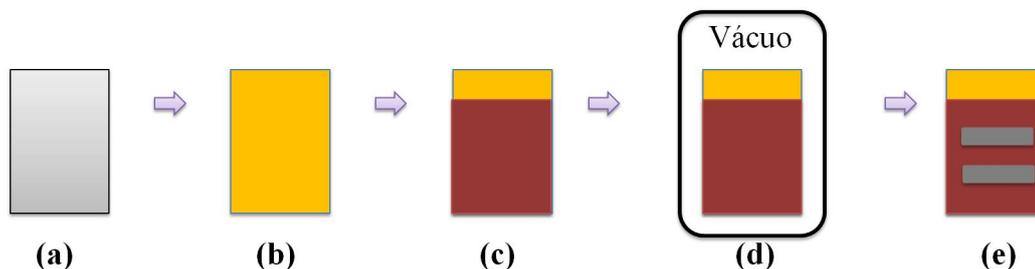


Figura 10.2: Processo de fabricação do dispositivo com eletrodo de ouro: Em (a) a lâmina de vidro limpa e silanizada, em (b) a deposição da camada de ouro. Em (c) a deposição da camada de PBT. Em (d) mostramos a secagem da amostra em vácuo seguido por (e) evaporação dos eletrodos de alumínio.

10.2.3 Gerador termoelétrico

Em vista dos diferentes comportamentos apresentados para os dois dispositivos com eletrodos de ouro e alumínio, estudamos também um dispositivo completo. Nesta configuração, o dispositivo utiliza os dois eletrodos e o polímero, que deve ser depositado sobre ambos, de modo a cobrir toda a superfície. A Figura 10.3 mostra o dispositivo completo.

A confecção do dispositivo seguiu o seguinte procedimento: as lâminas vidro cobertas com ITO foram divididas com um tamanho de aproximadamente 5 cm^2 . Metade desta área foi atacada quimicamente, conforme descrevemos anteriormente, para remover

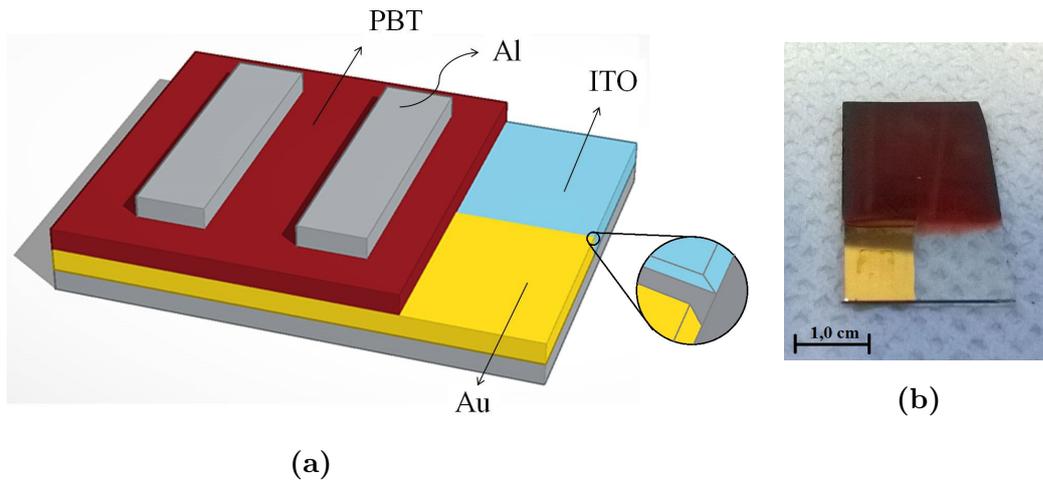


Figura 10.3: Dispositivo termoelétrico (a) representação do dispositivo completo e (b) dispositivo real sem o eletrodo superior.

o ITO. Posteriormente, as lâminas foram lavadas utilizando o mesmo procedimento já mencionado, seguido da silanização da parte onde o ITO foi removido. Neste mesmo local evaporamos um filme de ouro de 100 nm. Com ambos os eletrodos prontos, depositamos o PBT nas espessuras desejadas, e por último, evaporamos o filme de alumínio.

A maior dificuldade na confecção do dispositivo está no preparo dos eletrodos. Como o PBT só polimeriza nos locais onde será aplicado o potencial, os dois eletrodos precisam estar muito próximos, porém não em contato. Quando isso acontece o processo de polimerização faz com que toda a superfície seja coberta pelo PBT, como pode ser observado na Figura 10.3b. É necessário se certificar que os eletrodos não estão em contato, pois assim o dispositivo deixa de funcionar. Quando os eletrodos ficam suficientemente próximos, mas não em contato, o dispositivo assume a forma apresentada na Figura 10.3b.

10.2.4 Caracterização termoelétrica

Se considerarmos cada um dos dispositivos, separadamente, os coeficientes de Seebeck do dispositivo com eletrodo de ITO e com eletrodo de Au podem ser escritos conforme as Equações 10.1 e 10.2, respectivamente.

$$S_{ITO} = \frac{\Delta V_{ITO}}{\Delta T_{ITO}} = \frac{V_{ITO} - V_{Al}}{T_{ITO} - T_{Al}} \quad (10.1)$$

$$S_{Au} = \frac{\Delta V_{Au}}{\Delta T_{Au}} = \frac{V_{Au} - V_{Al}}{T_{Au} - T_{Al}} \quad (10.2)$$

No dispositivo completo, assumimos que a diferença de temperatura entre o ITO e o Al e a diferença entre o Au e o Al serão iguais, desta forma, podemos escrever:

$$\Delta T = T_{ITO} - T_{Al} = T_{Au} - T_{Al} = \Delta T_{Total} \quad (10.3)$$

Os dispositivos estão associados eletricamente em série, e podemos representá-los como duas fontes, cuja diferença de potencial, quando avaliada no eletrodo de alumínio, pode ser descrita da seguinte forma:

$$\Delta V_{total} = \Delta V_{Au} - \Delta V_{ITO} \quad (10.4)$$

Mas $\Delta V = S\Delta T$.

$$\Delta V_{total} = \underbrace{(S_{Au} - S_{ITO})}_{S_{total}} \Delta T$$

$$S_{total} = \frac{\Delta V_{total}}{\Delta T} \quad (10.5)$$

A caracterização das propriedades termoelétricas dos dispositivos foi realizada a partir da medida da diferença de potencial que surge no material quando um gradiente de temperatura é fornecido ao filme. As medidas do gradiente de temperatura e da diferença de potencial foram realizadas ao longo da espessura do filme, para as duas arquiteturas que possuem os eletrodos de ouro e ITO, separadamente. Para o termogerador, o gradiente de temperatura foi medido ao longo da espessura da amostra e a diferença de potencial foi medida através dos dois eletrodos inferiores. Todas as medidas foram realizadas na ausência de luz, uma vez que o PBT é fotossensível.

As medidas de temperatura foram realizadas por dois termopares do tipo K (L-0044K), adquiridos da OMEGA Engineering. Um dos termopares em contato com o eletrodo inferior (ITO) e outro em contato com o eletrodo superior (Al). A espessura dos filmes é bastante pequena, se comparada ao tamanho dos termopares convencionais. Por esta razão, foram utilizados termopares com diâmetro de 0,51 mm. Com termopares desta espessura, esperamos que a quantidade de calor drenada pelo termopar seja desprezível.

As medidas de diferença de potencial foram realizadas por duas sondas conectadas aos eletrodos superior (Al) e inferior (ITO ou Au), no caso do dispositivo com arquitetura separada. No dispositivo completo, conforme indica a Equação 10.5, a medida da diferença de potencial deve ser feita entre os dois eletrodos inferiores, Au e ITO.

Com o uso de uma estrutura como a descrita na Figura 10.4, aplica-se uma diferença de potencial de 70 V no aquecedor. Este se aquece a uma taxa quase constante. O cobre

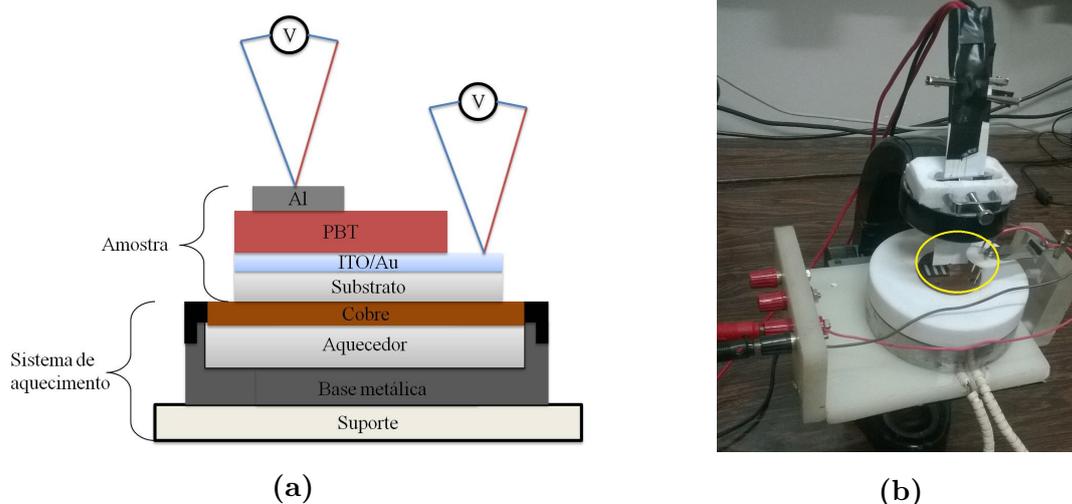


Figura 10.4: (a) Esquema de medidas representando o posicionamento dos termopares e a estrutura do sistema de aquecimento. (b) Foto do esquema de medidas acoplado a uma estrutura de microscópio. O destaque em amarelo mostra onde estão os termopares e a sonda.

tem o objetivo de uniformizar a distribuição de calor ao longo da amostra. O sistema é acoplado a três multímetros KEYSIGHT 34465A, dois deles medindo a diferença de potencial gerada pelos termopares e um deles medindo a diferença de potencial gerada nos eletrodos. Conforme mostra a Figura 10.4b, o sistema está acoplado a uma estrutura de microscópio óptico. Esta estrutura foi pensada com o objetivo de dar precisão ao contato entre os termopares e a amostra. Desta maneira é possível garantir que a temperatura está sendo medida adequadamente, dado o bom contato entre os eletrodos e o termopar. As medidas foram calibradas realizando uma medida com ambos os termopares em contato com o cobre. Quando a medida indicou o mesmo potencial na escala de 10^{-5} V para os dois termopares, assumimos que o sistema estava medindo a temperatura corretamente.

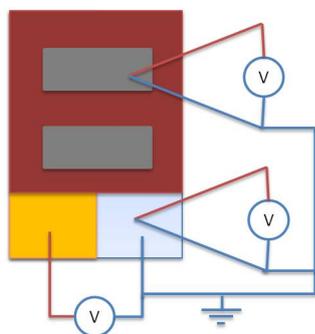


Figura 10.5: Circuito ao qual o dispositivo é conectado.

O software conectado aos multímetros faz uma leitura a cada 1 s de cada equipamento, desligando os demais automaticamente, para evitar o acoplamento dos multímetros. Medidas preliminares realizadas medindo um parâmetro de cada vez com os equipamentos desacoplados, mostraram os mesmos resultados para os dispositivos. Isso mostra que os valores medidos de modo dinâmico coincidem com os valores estacionários. As medidas realizadas neste trabalho foram realizadas partindo da tem-

peratura ambiente (≈ 300 K) até a faixa de 400-450 K, no eletrodo inferior. A partir dos valores coletados, calculamos os valores do coeficiente de Seebeck ($S = (\Delta V/\Delta T)$). Por último, na Figura 10.5, representamos o circuito ao qual a amostra é conectada durante a medida. Como mostrado, no dispositivo completo, o eletrodo de ITO foi utilizado como referência. Nos outros casos, o eletrodo de referência foi o eletrodo inferior.

10.2.5 Conversão Tensão-Temperatura

Como foi mencionado anteriormente, as medidas de temperatura realizadas nos dispositivos foram realizadas através de termopares do tipo K. Para obter o valor de temperatura é necessário converter os valores, conforme uma tabela de calibração. A conversão foi realizada através do polinômio descrito na Equação (10.6) [107]:

$$T(V) = \sum_{n=0}^9 C_n V^n \quad (10.6)$$

onde $T(V)$ é a temperatura em função da diferença de potencial, C_n são os coeficientes de conversão e V a diferença de potencial medida através do termopar.

Para uma faixa de temperaturas entre 0 e 500°C, que corresponde a uma faixa de tensão de 0 a 20,644 mV, os valores de coeficientes estão dispostos na Tabela 10.1. Na tabela, o valor de $V_{\text{Referência}}$ refere-se à temperatura inicial do termopar. Geralmente medidas de temperatura com termopares são realizadas tendo um segundo termopar à temperatura de 0°C. Quando isso não ocorre, como é o nosso caso, a diferença de potencial deve ser corrigida em função da temperatura ambiente. Assim, $V_{\text{Referência}}$ é a diferença de potencial referente à temperatura ambiente, que deve ser somada à diferença de potencial medida pelo termopar.

C_n	Valores
C_0	$V_{\text{Referência}}$
C_1	$2,508355 \times 10^1$
C_2	$7,860106 \times 10^{-2}$
C_3	$-2,503131 \times 10^{-1}$
C_4	$8,315270 \times 10^{-2}$
C_5	$-1,228034 \times 10^{-2}$
C_6	$9,804036 \times 10^{-4}$
C_7	$-4,413030 \times 10^{-5}$
C_8	$1,05773 \times 10^{-6}$
C_9	$-1,052755 \times 10^{-8}$

Tabela 10.1: Coeficientes de conversão de diferença de potencial para temperatura para termopares do tipo K em uma faixa de temperaturas entre 0 e 500°C [107]

Resultados e Discussões

11.1 Morfologia

Os filmes depositados sobre os eletrodos de ouro e sobre o ITO foram analisados via perfilometria. A partir desta medida também foram extraídos os valores de rugosidade rms (R_{rms}), que são de 28,0 nm para o eletrodo de ouro e 33,0 nm para o eletrodo de ITO.

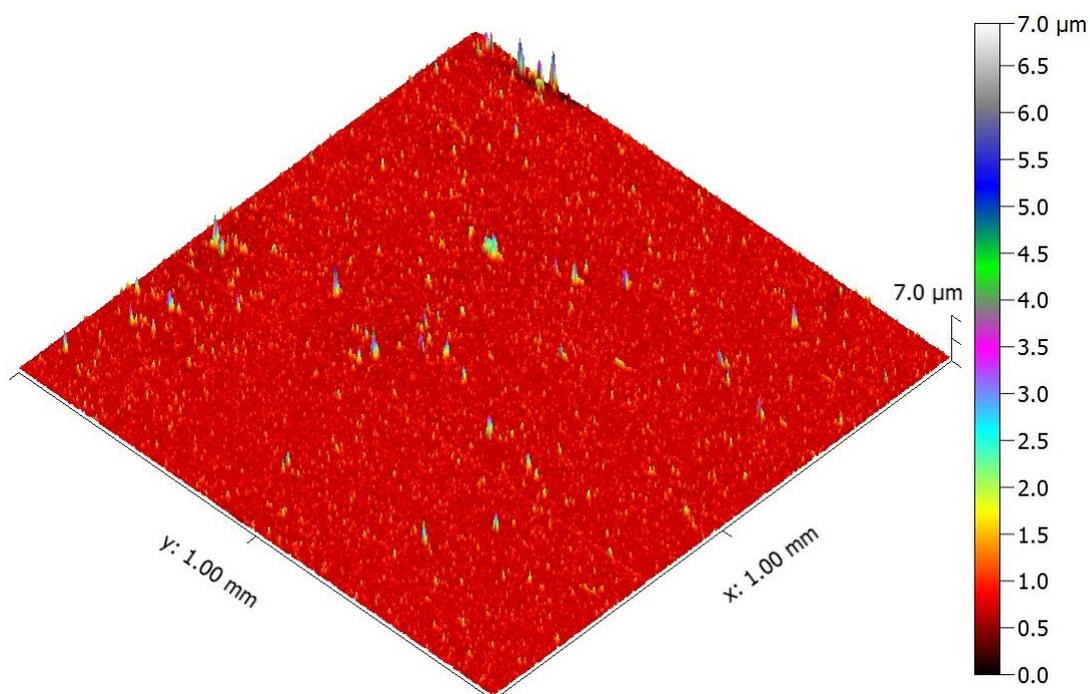


Figura 11.1: Perfilometria do PBT depositado sobre ouro.

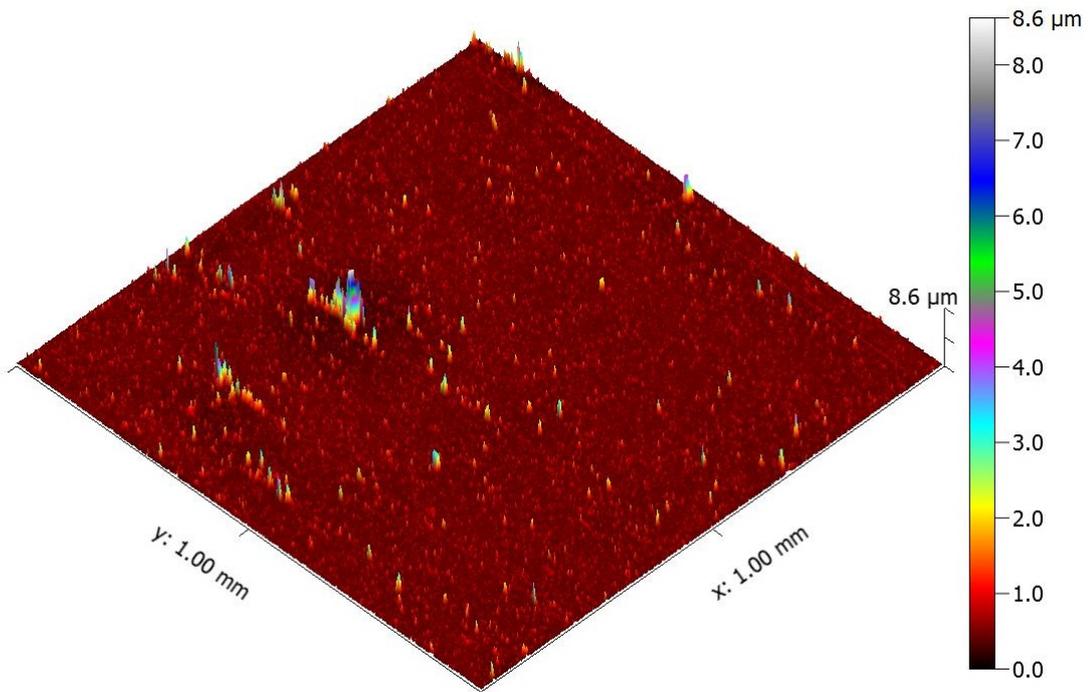


Figura 11.2: Perfilometria do PBT depositado sobre ITO.

Comparando as Figuras 11.1 e 11.2, apresentadas a seguir, embora exista uma variação entre os valores de rugosidade entre os filmes, é difícil afirmar que esta esteja diretamente relacionada à diferença dos eletrodos. Os filmes de PBT não são uniformes, o que dificulta essa comparação. Geralmente, devido aos campos elétricos mais elevados que surgem nas bordas dos eletrodos, essas regiões ganham maior espessura, pois a taxa de polimerização ali é maior. Assim sendo, a morfologia pode variar bastante em termos de rugosidade e espessura, mesmo se analisarmos um filme sobre um único eletrodo. De modo geral, o filme é bastante irregular, apresentando uma grande quantidade de picos, alguns atingindo vários micrômetros de altura, até quase $10 \mu\text{m}$. Com o aumento da espessura também é possível perceber visivelmente o aumento da rugosidade. Para filmes espessos, como os que foram analisados, a rugosidade aumenta bastante em relação aos filmes analisados na seção de células solares (100 nm), onde os valores de R_{rms} ficaram em torno de $8,5 \text{ nm}$.

11.2 Dispositivos Termoelétricos

11.2.1 Dispositivo com eletrodo de ITO

Os dispositivos com eletrodo de ITO foram estudados em várias espessuras, no intervalo de 515 nm a 960 nm . As medidas de temperatura e de diferença de potencial foram ajustadas com um polinômio de quinta ordem. Com isso, visávamos diminuir os ruídos

presentes na medida, que podem ser associados a correntes de ar, no caso das medidas de temperatura, ou ruídos elétricos, presentes em ambas. Na Figura 11.3a mostramos o ajuste da curva, que foi realizado antes da conversão de diferença de potencial dos termopares para temperatura. E na Figura 11.3b o mesmo ajuste para a medida de diferença de potencial. Ainda na Figura 11.3b, é possível perceber que o ajuste leva a um valor negativo de diferença de potencial para o início da medida. No entanto, em todas as medidas os 15 segundos iniciais foram excluídos, para garantir que o sistema já havia estabelecido um gradiente de temperatura na amostra, e para eliminar os possíveis problemas do ajuste.

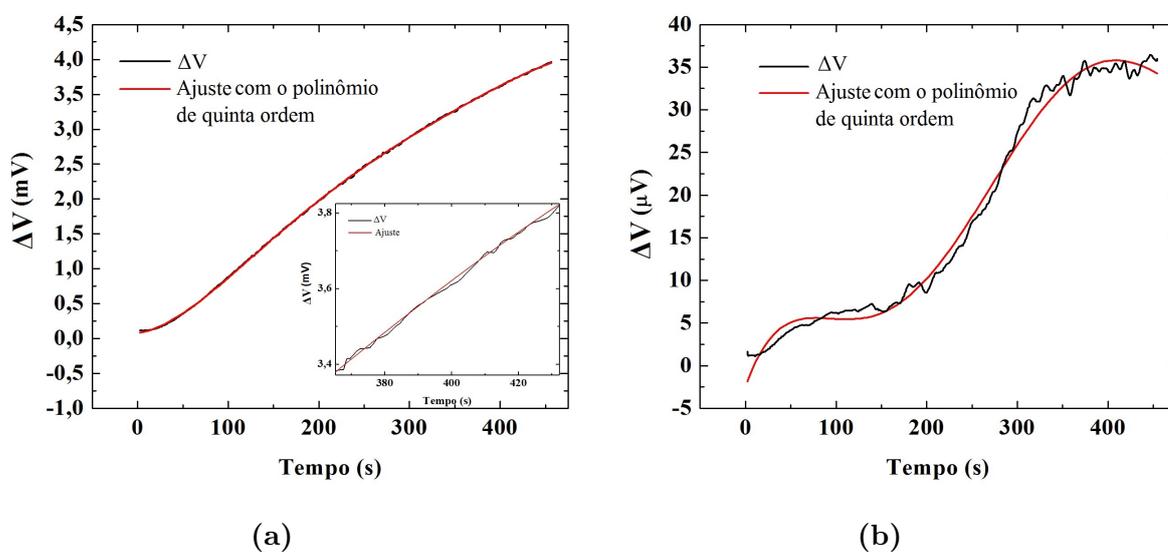


Figura 11.3: Ajuste do polinômio de quinta ordem para (a) medida de temperatura, cujo coeficiente de determinação (*R-Square*) vale 0,999. No *inset* o zoom na mesma curva, e (b) medidas de diferença de potencial, com coeficiente de determinação 0,992.

É possível observar que o polinômio se ajusta bem às curvas e elimina os ruídos elétricos. Por esta razão, todas as curvas apresentadas a seguir passaram por este tratamento antes que o cálculo do coeficiente de Seebeck fosse realizado. Além disso, todas as medidas para diferentes espessuras são resultado da média aritmética simples de três medidas realizadas exatamente no mesmo local. A seguir, mostramos os valores das diferenças de potencial e das diferenças de temperatura obtidas para cada espessura.

As diferenças de temperatura apresentadas na Figura 11.4a têm um comportamento bastante variável. O intervalo de variação da diferença de temperatura é bastante pequeno, cerca de 3,5 K ($\approx 10\%$) para a maior diferença. Isso acaba tornando-se uma dificuldade para a medida do coeficiente Seebeck. Como as temperaturas são coletadas com termopares, é inevitável o surgimento de oscilações, tais quais as apresentadas. Embora possamos esperar variações de temperatura em função da espessura, essas oscilações também podem estar relacionadas a problemas de contato entre o termopar e a amostra, ou mesmo

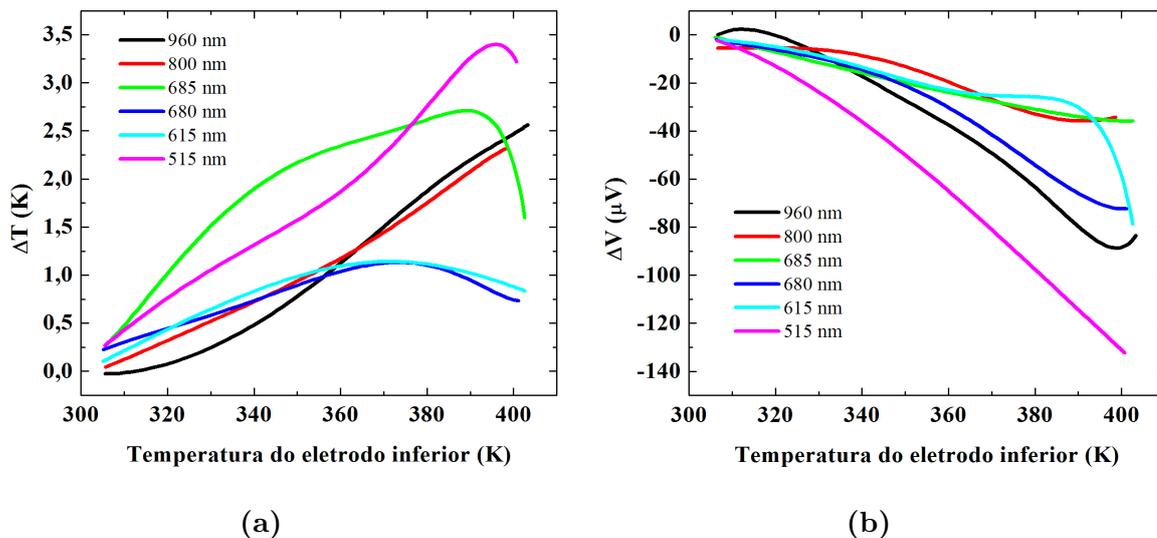


Figura 11.4: (a) Medidas da diferença de temperatura e (b) medidas de diferença de potencial, para diferentes espessuras, ambas sobre o eletrodo de ITO.

entre os contatos elétricos dos multímetros e os termopares. Além disso, a diferença de potencial, gerada pelo termopar, relacionada a essa diferença de temperatura, é da ordem de 0,13 mV, para a maior diferença de temperatura. Isso implica na necessidade de uma grande precisão durante a medida. No caso da calibração do sistema, uma variação na quinta casa, na escala de volts, torna a medida inutilizável. Como o sistema de medidas foi manufaturado conseguir essa diferença, pode ser bastante difícil, além de ser inevitável o surgimento de ruídos.

Por outro lado, vale ressaltar que as medidas convencionais de coeficiente Seebeck são, normalmente, bastante lentas, devido à necessidade da estabilização da temperatura [108, 109]. No entanto, o sistema apresentado aqui é bastante rápido. Yang Zhou *et al.* compararam um sistema de medidas bastante parecido com este a um sistema industrial. Neste trabalho, amostras padrão ($\text{LaCo}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$ e $\text{LaCo}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_3$) foram medidas em um sistema customizado, e as medidas foram comparadas aos resultados obtidos através do equipamento ZEM-2 (Ulvac-Riko). Eles mostraram que, nestas condições, tendo uma medida dinâmica do coeficiente Seebeck, o erro máximo obtido foi de cerca de 8,4% [110]. Portanto, mesmo considerando um erro desta proporção, os valores obtidos são bastante interessantes para polímeros, principalmente na região de 370 a 400 K.

As medidas do potencial termoelétrico também apresentam variações que não mostram tendências com a espessura, sendo que para 515 nm obtivemos o melhor valor (-130 μV para 400 K). Para todas as espessuras, potencial termoelétrico apresentou valores negativos para este dispositivo. Como a medida foi realizada a partir do eletrodo inferior

(ITO) em relação ao eletrodo superior (Al), esse resultado indica o acúmulo de cargas negativas no ITO e o acúmulo de cargas positivas no alumínio.

De posse desses valores, seguindo a Equação (10.1), calculamos o coeficiente Seebeck mostrado na Figura 11.5. Todos os gráficos são mostrados em função da temperatura do eletrodo inferior, neste caso o ITO. Obviamente, os valores apresentados são negativos, dado o valor da diferença de potencial.

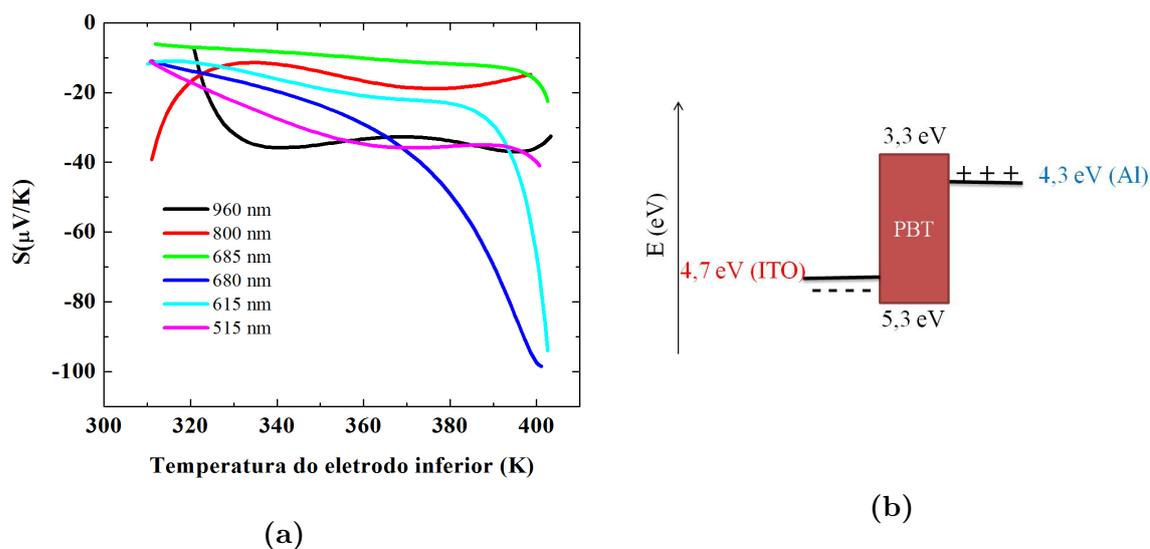


Figura 11.5: (a) Coeficiente de Seebeck em função da temperatura do eletrodo inferior para diferentes espessuras e (b) representação dos níveis de energia do dispositivo. O eletrodo em vermelho representa o eletrodo mais quente, e o eletrodo em azul, o mais frio.

Do ponto de vista do coeficiente Seebeck, o melhor resultado obtido foi para as espessuras de 680 nm, para altas temperaturas. Em 370 K, o melhor comportamento foi para 515 nm. O comportamento desse parâmetro, assim como da temperatura e da diferença de potencial, mostram que a espessura do filme não é o único fator determinante nas propriedades termoelétricas do dispositivo. O comportamento elétrico sugere um balanço entre a espessura, níveis de energia dos eletrodos, barreiras energéticas, e provavelmente uma grande relação com a presença de armadilhas presentes no PBT [111]. Esse último fator será discutido posteriormente.

11.2.2 Dispositivo com eletrodo de Au

Abaixo, nas Figuras 11.6a e 11.6b, apresentamos os resultados das medidas da diferença de temperatura e da diferença de potencial para o dispositivo com eletrodo de Au, respectivamente. É possível perceber que a diferença de temperatura, assim como no

dispositivo com eletrodo de ITO, não apresenta uma tendência em função da espessura. A diferença de potencial, por outro lado, possui um comportamento mais linear para este dispositivo, quando comparado ao dispositivo de ITO, embora também não mostre tendência.

As variações nas medidas de diferença de temperatura podem ser justificadas face aos mesmos motivos apresentados para o dispositivo com eletrodo de ITO. Já nas medidas de diferença de potencial, é possível observar que o potencial gerado para este dispositivo é positivo. Neste caso a medida também foi feita a partir do eletrodo inferior (Au) em relação ao eletrodo superior (Al). Isso indica o acúmulo de cargas positivas no ouro e cargas negativas no alumínio, contrariamente ao dispositivo de ITO. Esse comportamento dual do dispositivo é um fator bastante interessante, e que não fora observado até então. Em vista deste fenômeno, posteriormente discutiremos um gerador termoelétrico à base de PBT.

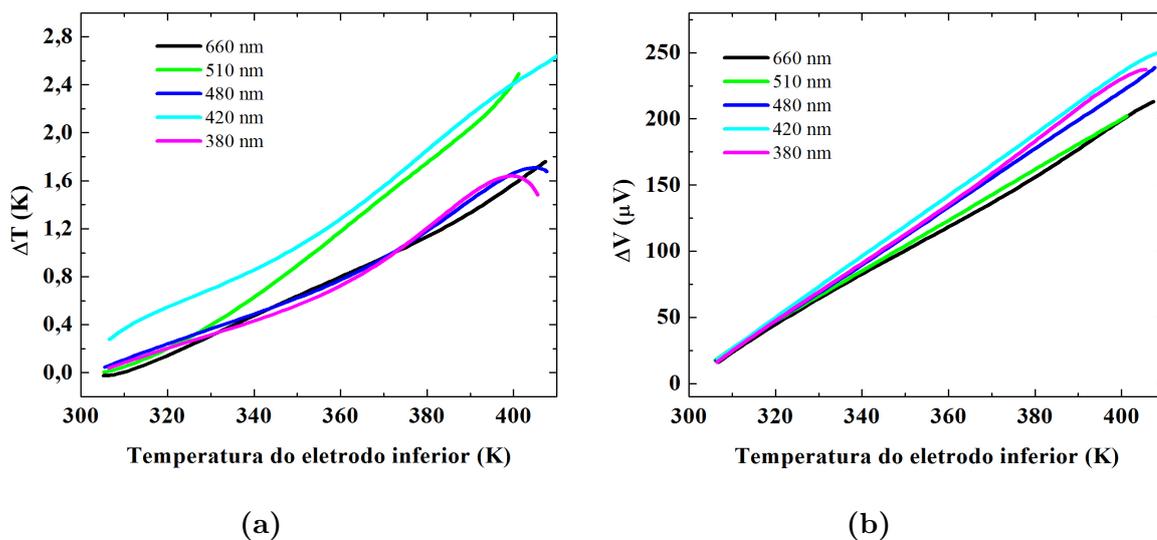


Figura 11.6: (a) Medidas da diferença de temperatura e (b) medidas de diferença de potencial, para diferentes espessuras, na estrutura Au/PBT/Al.

Além de apresentarem valores positivos, as diferenças de potencial apresentadas na Figura 11.6b são maiores em módulo do que as apresentadas para o dispositivo com o eletrodo de ITO, atingindo cerca de 250 μV em torno de 400 K. Novamente, a espessura não determina as propriedades do dispositivo, e a linearidade do potencial pode estar associada a alguma relação entre os níveis energéticos dos eletrodos e os valores de energia das armadilhas presentes no material, anteriormente calculadas em [111]. A seguir apresentamos os resultados para o coeficiente de Seebeck deste dispositivo, calculados a partir da Equação (10.2), e também a representação do dispositivo com o acúmulo de cargas nos eletrodos, assim como os níveis de energia dos materiais utilizados.

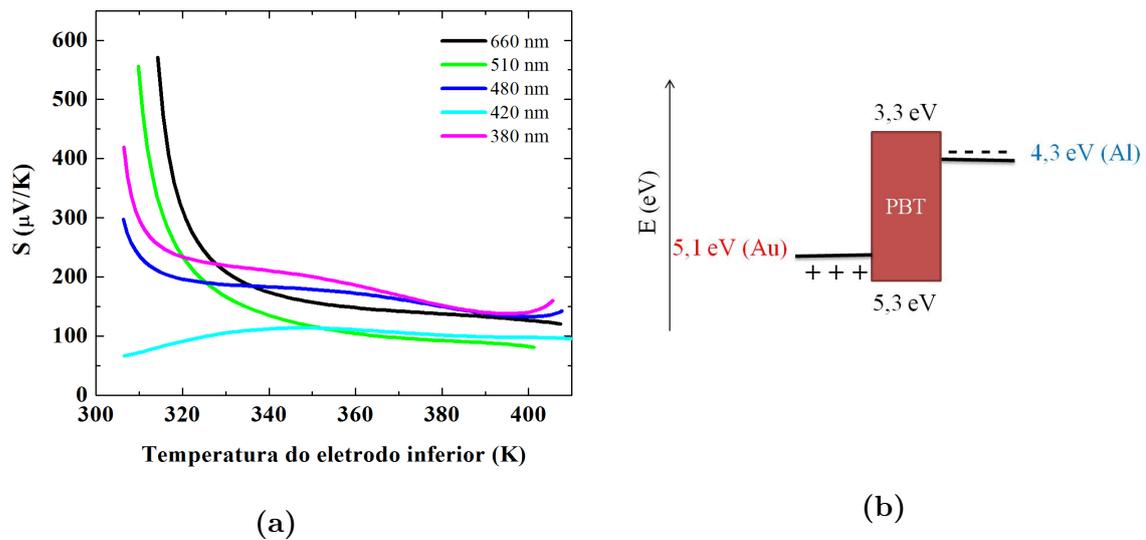


Figura 11.7: (a) Coeficiente de Seebeck em função da temperatura do eletrodo inferior para diferentes espessuras e (b) representação dos níveis de energia do dispositivo. O eletrodo em vermelho representa o eletrodo mais quente, e o eletrodo em azul, o mais frio.

11.2.3 Dispositivo Completo (TEG)

Uma vez observada a diferença de comportamento do material mediante a mudança do eletrodo inferior, onde os dispositivos apresentaram sinais inversos para o coeficiente de Seebeck, observamos a possibilidade da construção de um termogerador completo a partir do PBT. As variações de espessuras apresentadas anteriormente para cada um dos dispositivos tinham como objetivo otimizar as respostas de cada um deles, para posteriormente aplicá-los no termogerador. No entanto, como mostramos, a variação da espessura não apresentou um comportamento ordenado nos dispositivos. Assim, aqui apresentamos a tentativa de estudar a variação da espessura para o dispositivo completo, e observar as variações nas propriedades termoelétricas.

Na Figura 11.8 apresentamos as respostas para três diferentes espessuras. Os valores das espessuras estão na legenda de cada gráfico. Como os eletrodos são diferentes, a espessura formada em cada um deles é diferente. Em todas as amostras o PBT foi polimerizado ao mesmo tempo, aplicando-se o mesmo potencial em ambos os eletrodos. No entanto, pequenas variações no tamanho do eletrodo, por exemplo, podem causar variações na distribuição do potencial, que conseqüentemente altera o valor da espessura do filme depositado.

Exceto para altas temperaturas, nestes dispositivos a variação de temperatura não foi tão expressiva. O potencial medido a partir do eletrodo de ouro em relação ao ITO permaneceu bastante linear para as três espessuras apresentadas. Neste dispositivo, a diferença

de potencial total gerada foi positiva, conforme previa a Equação (10.4), que indicava a diferença de potencial do dispositivo completo como a diferença entre as diferenças de potencial dos dois dispositivos separados.

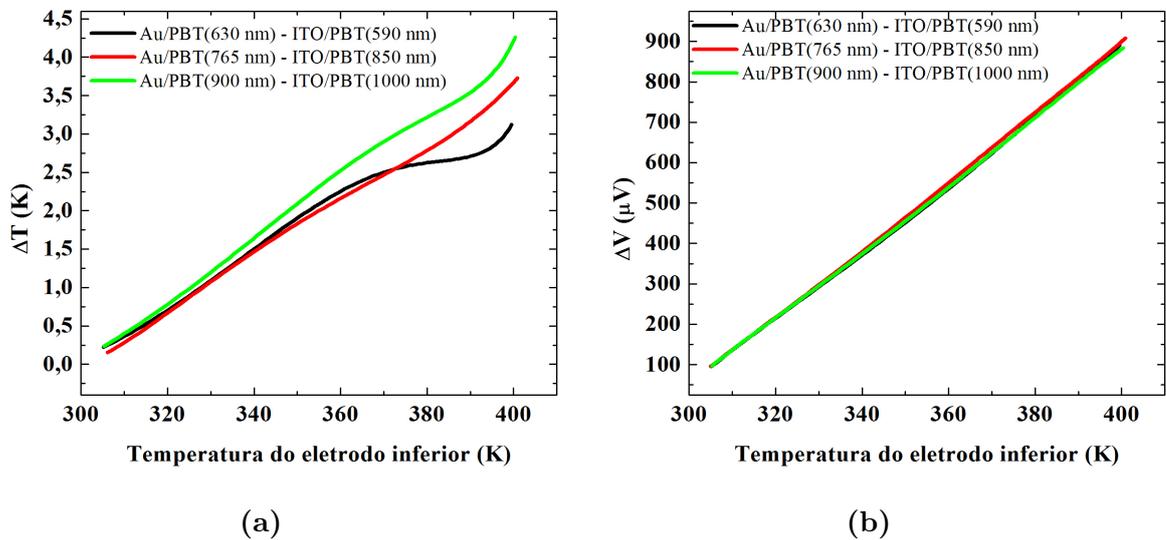


Figura 11.8: (a) Medidas da diferença de temperatura e (b) medidas de diferença de potencial, para diferentes espessuras.

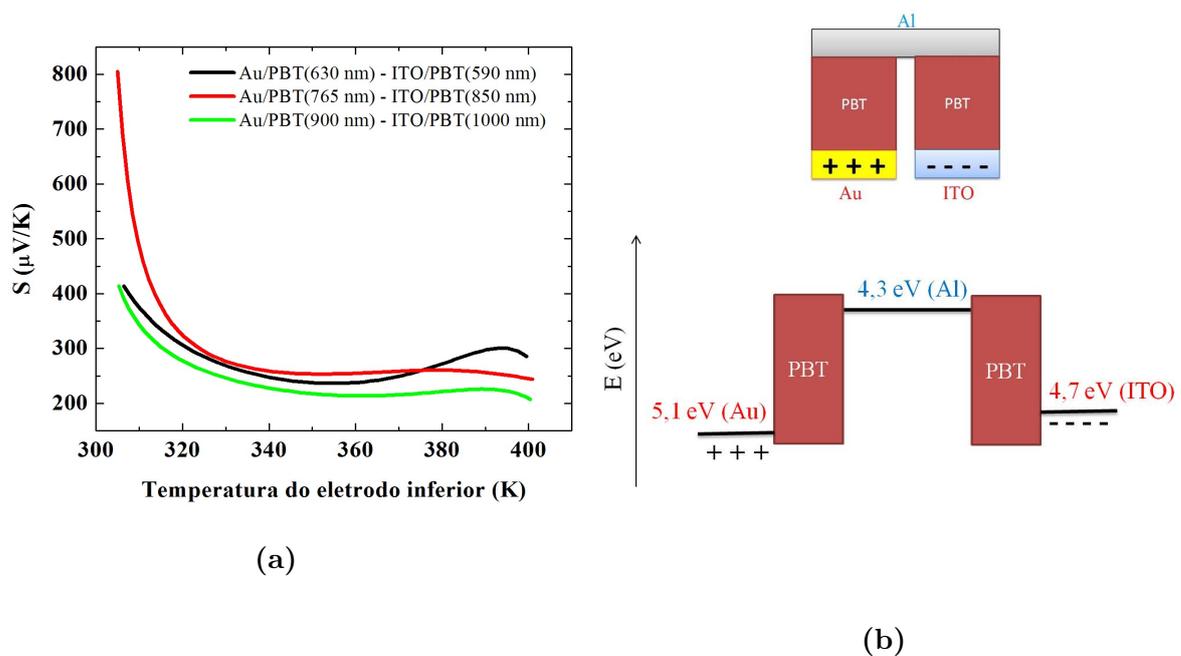


Figura 11.9: (a) Coeficiente de Seebeck em função da temperatura do eletrodo inferior para diferentes espessuras e (b) representação do dispositivo e dos níveis de energia dos materiais.

Na Figura 11.9, apresentamos o coeficiente Seebeck calculado a partir da Equação (10.5), utilizando os dados apresentado anteriormente. Novamente, as propriedades termoelétricas não variam consideravelmente em função da espessura. Uma vez que a diferença de potencial é bastante similar para as três espessuras, concluímos que as diferenças encontradas no coeficiente de Seebeck estão relacionadas às diferenças encontradas nas medidas de temperatura.

Com o objetivo de analisar a estabilidade do dispositivo, estudamos a variação das propriedades termoelétricas em cinco ciclos de medidas. Os resultados estão apresentados na Figura 11.10. Na Figura 11.10b apresentamos as medidas de diferença de potencial. O dispositivo não apresentou queda de potencial depois de cinco ciclos de medidas, mostrando uma boa estabilidade neste intervalo. Por outro lado, na Figura 11.10a, apresentamos a diferença de temperatura medidas no mesmo filme, cujos resultados variam consideravelmente para os diferentes ciclos. As medidas M1 e M2 apresentaram uma queda relevante para altas temperaturas, em torno de 370-390 K. Os ciclos M3 e M4 se comportaram de modo similar e o ciclo M5 também apresentou uma queda de temperatura.

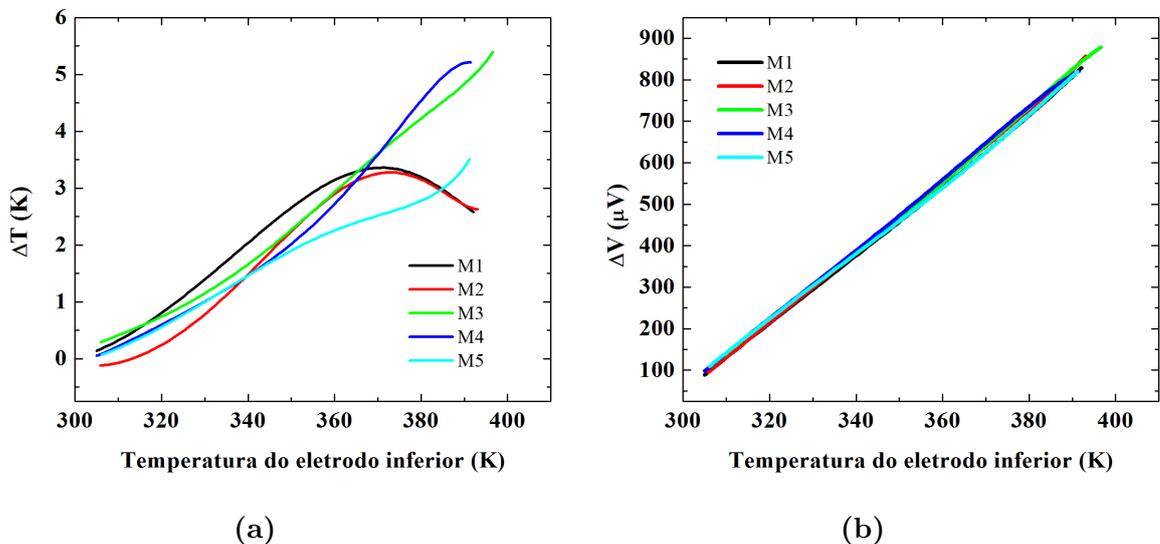


Figura 11.10: (a) Medidas da diferença de temperatura e (b) medidas de diferença de potencial, para o mesmo dispositivo em cinco diferentes ciclos de M1 a M5.

Dada a dificuldade de medir diferenças tão pequenas de temperatura, é difícil afirmar que as variações em ΔT são propriedades do material. A Figura 11.11b mostra a temperatura do eletrodo superior em função da temperatura do eletrodo inferior. É possível perceber a similaridade das curvas, que têm um comportamento bastante linear. Esse gráfico é apresentado com o objetivo de mostrar a dificuldade, quando se trata da diferença de temperatura, que sempre apresenta muitas variações. Quando se observa a medida com-

pleta da temperatura, é fácil perceber que o comportamento dos ciclos é similar. Essa afirmação também pode ser percebida no gráfico da Figura 11.10b.

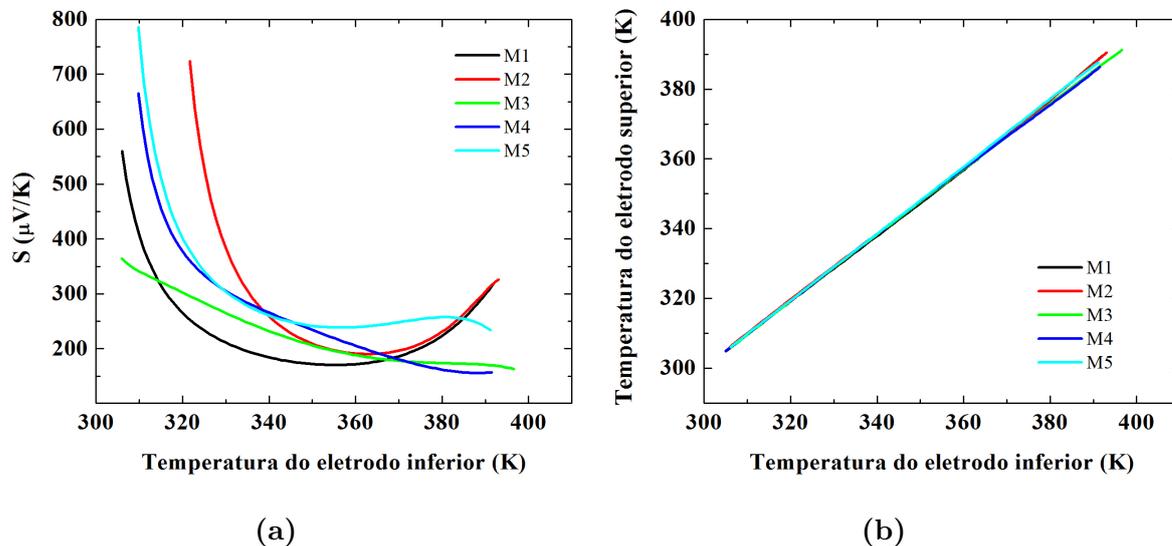


Figura 11.11: (a) Cálculo do coeficiente de Seebeck, na mesma amostra para diferentes ciclos e (b) temperatura do eletrodo superior em função do eletrodo inferior, para os cinco ciclos, de M1 a M5, mostrando a similaridade das medidas.

Por último, na Figura 11.11a, apresentamos o cálculo do coeficiente Seebeck. Pelos mesmos fatores que já justificamos, o coeficiente apresenta grandes variações ao longo dos ciclos. No entanto, não apresenta um decréscimo ou acréscimo em função dos ciclos. Novamente essas variações estão relacionadas as variações das medidas de temperatura.

Por fim, os resultados apresentados para as estruturas sanduíche, mostraram valores mais expressivos para o PBT, quando comparado com outros tiofenos. Wang *et al.* [112] estudaram o coeficiente de Seebeck do compósito politiofeno:nanotubos de carbono (PT:MWCN) na estrutura planar, os valores encontrados por eles estão em torno de 25 $\mu\text{V/K}$, para a melhor resposta. O TEG a base de PBT, apresentou coeficiente de Seebeck de pelo menos 300 $\mu\text{V/K}$, para toda a região analisada. Os valores para o dispositivo com eletrodo inferior de ITO são comparáveis aos encontrados por Wang *et al.*, mostrando que além de inverter a polarização, o eletrodo de ouro também acresce o valor do módulo do coeficiente, consideravelmente.

Investigamos também a potência por unidade de área gerada pelo termogerador quando um gradiente de temperatura é aplicado, como uma função de uma resistência externa. Através de um circuito onde conectamos o termogerador (fonte) em série com o resistor externo, a máxima potência dissipada ocorre quando a resistência externa é igual a resistência da interna do termogerador. Na Figura 11.12 podemos perceber que este

valor está em torno de $7k\Omega$.

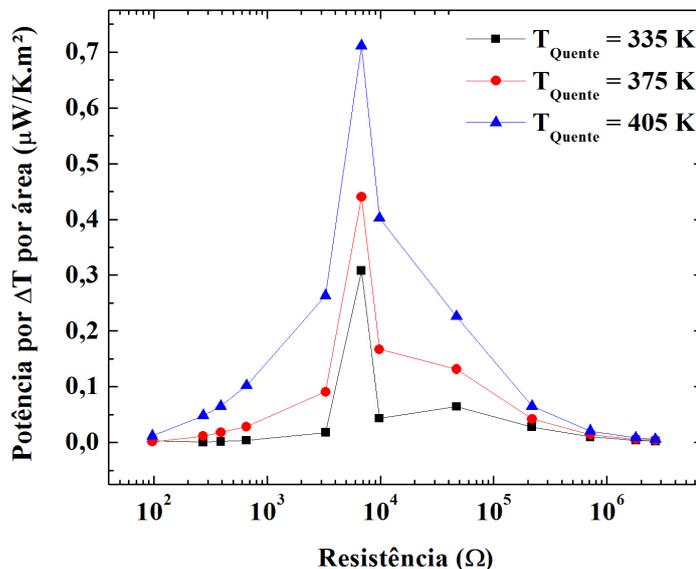


Figura 11.12: Potência por diferença de temperatura por área do termogerador em função da resistência externa, cujo valor iguala-se ao valor da resistência interna do dispositivo, quando a potência dissipada é máxima.

Sun Y. *et al.* [113] também desenvolveram um termogerador utilizando materiais orgânicos. O dispositivo desenvolvido por eles opera de maneira mais eficiente para gradientes de temperatura mais elevados, da ordem de 10 a 30 K, onde o valor da potência chega a $0,3 \text{ mW K}^{-1} \text{ m}^{-2}$, para um módulo com 35 dispositivos associados. O TEG desenvolvido neste trabalho, por outro lado, opera em gradientes de temperatura menores, o que facilita a aplicação. Para a temperatura de 405 K, onde o gradiente de temperatura foi de aproximadamente 2 K, o valor obtido neste trabalho foi de $0,7 \mu\text{W K}^{-1} \text{ m}^{-2}$, no entanto, para um único dispositivo.

11.2.4 Hipótese para o comportamento dual do PBT

Os polímeros derivados de tiofeno se comportam, usualmente, como semicondutores do tipo *p*. Esse comportamento já foi reportado no PBT em outros trabalhos [114, 115]. Como discutimos no início da Parte II, de modo geral podemos considerar que, assumindo mobilidades semelhantes, mediante a um gradiente de temperatura, os portadores de carga em maior densidade no material se deslocam para o lado menos aquecido da amostra. Baseados nesta consideração, poderíamos assumir que para ambos os dispositivos discutidos, o eletrodo inferior, ITO ou Au, deveria receber um acúmulo de cargas negativas. No entanto, como mostramos anteriormente nos resultados, o dispositivo com

eletrodo de ouro apresentou um acúmulo de cargas positivas no eletrodo inferior, mais quente. Esse comportamento anômalo do dispositivo com eletrodo de ouro não era esperado.

As diferenças no acúmulo de cargas só podem estar relacionadas às diferentes propriedades dos eletrodos, uma vez que esses foram a única mudança de um dispositivo para outro. Do ponto de vista dos níveis energéticos, os portadores de carga positivos tendem a se acumular no eletrodo com função trabalho mais positiva. Logo, novamente em ambos os casos esse acúmulo se daria no eletrodo de alumínio, cuja função trabalho é de 4,3 eV [51].

A nossa suposição para esse comportamento vem das medidas de níveis de armadilhas no PBT, realizada por Souza, J. F. P. *et al.* [111]. As medidas feitas em dispositivos confeccionados exatamente a partir dos mesmos métodos indicaram a presença de dois níveis energéticos relacionados a presença de armadilhas, um em 0,49 eV e outro em 0,51 eV, acima do nível de HOMO. Como o nível de HOMO do PBT é de cerca de 5,3 eV [104], também estimado a partir de amostras confeccionados com os mesmos métodos experimentais, podemos supor uma interação entre os níveis das armadilhas com a função trabalho do ouro, que está em torno de 5,1 eV [116].

Na Figura 11.13, vemos representados os níveis de energia dos eletrodos, do polímero e do nível de armadilhas do PBT. Poderíamos supor a formação de uma barreira Schottky entre o contato de Au e o nível de armadilhas do PBT. Porém, se este fosse o caso, o acúmulo de cargas se daria de modo similar ao ITO, e não observaríamos a inversão da polarização no eletrodo de ouro. Assim, a hipótese de que este comportamento estaria relacionado a interação entre o potencial eletroquímico do ouro e o nível de armadilhas do PBT não é válida.

Ainda que do ponto de vista dos níveis energéticos, essa hipótese não esteja correta, decidimos analisar o comportamento de outro polímero, também derivado do tiofeno, o Poli(3-Hexiltiofeno) (P3HT) (Estrutura representada na Figura 11.13b). No entanto, o P3HT utilizado foi um material com uma particularidade ainda pouco conhecida na literatura, pois possui um altíssimo grau de regioregularidade, sendo chamado de rr-P3HT, livre de defeitos. Sintetizado conforme a referência [117], esse material possui cerca de 100% de regioregularidade, o que daria a ele, além da alta condutividade elétrica, a ausência de defeitos.

Assim, foram construídos dispositivos nas estruturas ITO/rr-P3HT/Al e Au/rr-P3HT/Al, a partir da deposição de aproximadamente 500 nm de rr-P3HT, sobre os eletrodos de ITO e ouro. Os filmes foram submetidos a um tratamento térmico de 30 minutos a uma temperatura de 100° C à pressão de 650 mm Hg. O P3HT utilizado possui o massa mo-

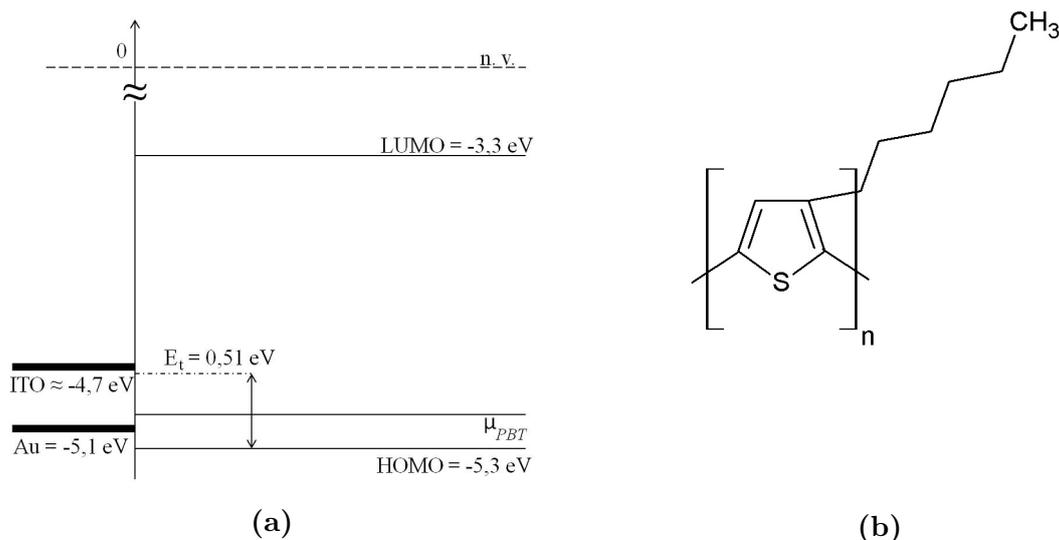


Figura 11.13: (a) Representação dos níveis de energia para antes do contato no dispositivo à base de PBT e (b) representação da estrutura química do P3HT, utilizado como comparação.

lecular de 65 kDa. O alumínio e o ouro foram evaporados exatamente conforme descrito anteriormente. Os dispositivos foram então submetidos exatamente às mesmas condições e parâmetros de medida do coeficiente de Seebeck. Os resultados são apresentados a seguir.

Na Figura 11.14a apresentamos a medida de potencial medida do eletrodo de ouro (mais quente) em relação ao eletrodo de alumínio (mais frio). Os valores para o potencial são negativos, durante todo o intervalo de temperatura estudado. Nestas condições, no dispositivo de P3HT, o eletrodo inferior recebeu um acúmulo de cargas **negativas**, contrariamente ao dispositivo construído à base de PBT, mostrado em azul, na mesma figura. Já na Figura 11.14b, mostramos o coeficiente de Seebeck, que obviamente assumiu valores também negativos. Os valores do coeficiente de Seebeck são menores do que os mostrados para o PBT, na mesma estrutura. Em ambas as figuras, ainda mostramos a comparação com o dispositivo de PBT, com uma espessura similar. Claramente é possível perceber a inversão do dispositivo Au/PBT/Al.

Em termos de valores, Q. Zhang *et al.* [94] realizaram medidas do coeficiente de Seebeck, na estrutura planar, com filmes de P3HT dopado com sal férrico. Em módulo¹ os valores encontrados por eles se assemelham bastante aos encontrados por nós, no P3HT. Em torno de 340 K, o valor obtido por eles foi de $45 \pm 10 \mu\text{V/K}$, medidos através do equipamento SB-100 MMR. Os valores encontrados são comparáveis com os que apresentamos.

¹No artigo os autores não citam como o cálculo foi realizado. Eles obtiveram valores positivos, no entanto, dada a ambiguidade do sinal do coeficiente de Seebeck, não há como afirmar se os resultados obtidos foram contrários aos nossos, ou se o cálculo foi realizado de outra forma. O mesmo acontece na referência [100], onde o coeficiente foi medido de forma oposta ao nosso.

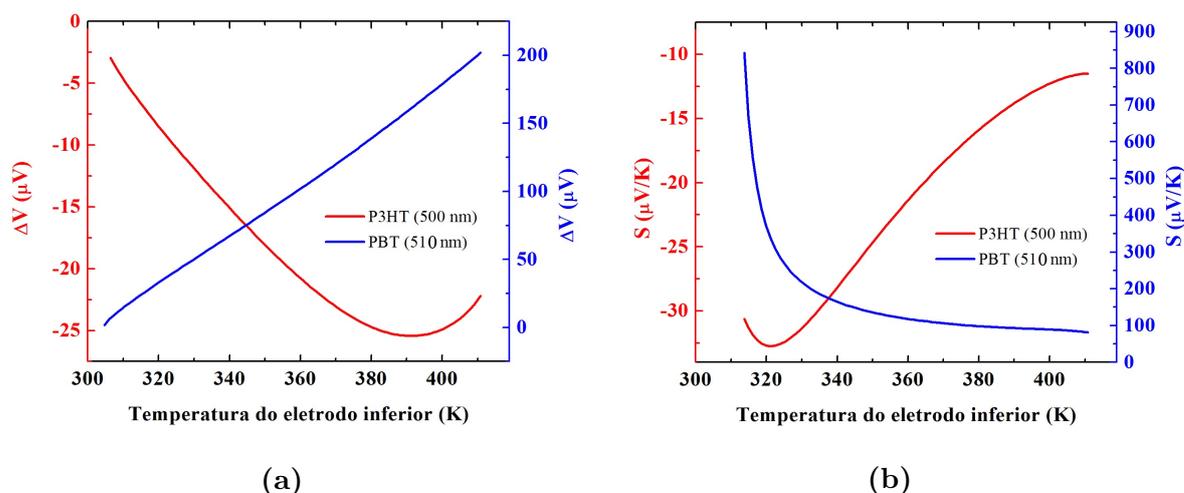


Figura 11.14: (a) Medidas da diferença de potencial e (b) coeficiente de Seebeck, para o dispositivo Au/rr-P3HT/Al (vermelho) em comparação com o dispositivo Au/PBT/Al (azul).

Além disso, como a medida realizada por eles foi feita em sistema industrial, isso mostra que o sistema que construímos está funcionando adequadamente.

O dispositivo com eletrodo de ITO apresentou valores negativos para a diferença de potencial na maior parte do intervalo de temperatura estudado, indicando novamente o acúmulo de cargas negativas no eletrodo inferior (ITO). Entretanto, na região entre 310 a 350 K, os valores do potencial se apresentaram positivos. Esses resultados estão expostos na Figura 11.15a. Ainda que esses valores tenham se mostrado positivos para esse intervalo, os valores negativos alcançados são expressivamente maiores, indicando a predominância do acúmulo de cargas negativas no ITO. O coeficiente de Seebeck, mostrado na Figura 11.15b, obviamente, apresenta o mesmo comportamento negativo na mesma região. Porém, o coeficiente de Seebeck apresenta valores mais expressivos no intervalo positivo, dada a relação com a diferença de temperatura.

As comparações entre o P3HT e o PBT, mostradas em azul nas Figuras 11.15a e 11.15b, indicam que, neste caso, os valores de potencial e coeficiente de Seebeck seguiram a mesma polarização para ambos os dispositivos. Desta forma, fica claro que a inversão do acúmulo de carga ocorre somente para o PBT, quando depositado sobre o ouro.

Como mencionamos anteriormente, até o momento a literatura não relata o comportamento dual do coeficiente de Seebeck para nenhum material. Além disso, a grande maioria dos trabalhos mostram o estudo dessa propriedade do material utilizando apenas um tipo de eletrodo. Neste trabalho demonstramos o aparecimento dos dois sinais do coeficiente de Seebeck para o PBT. Por último, tentamos mostrar uma possível relação entre a inversão da diferença de potencial no eletrodo de Au com a presença de níveis de

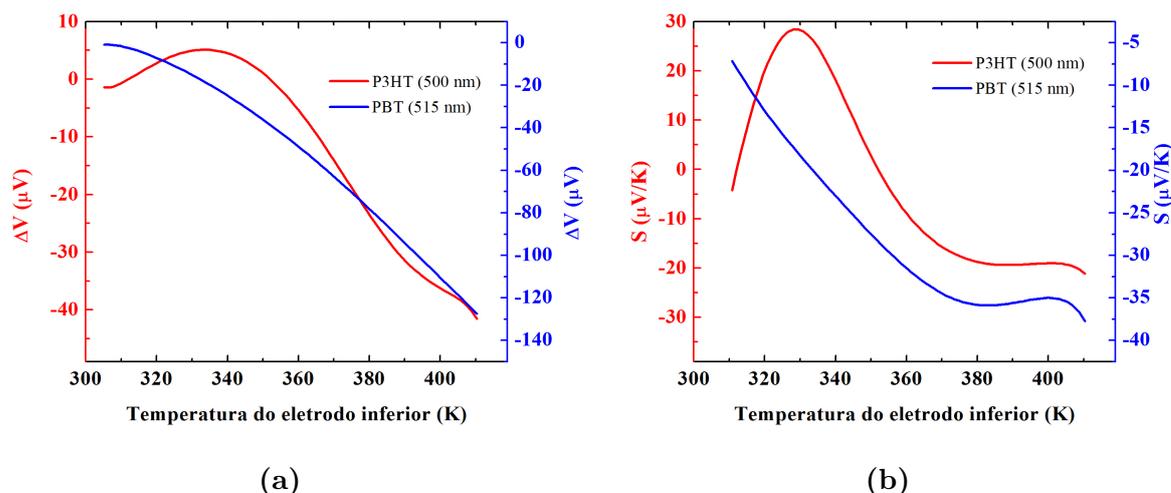


Figura 11.15: (a) Medidas da diferença de potencial e (b) coeficiente de Seebeck, para o dispositivo ITO/P3HT/Al (vermelho), em comparação com o dispositivo ITO/PBT/Al (azul).

energia relacionados a armadilhas no PBT. No entanto, como explicado a partir dos níveis energéticos, essa suposição aparenta não estar correta. Por outro lado, o P3HT regioregular não apresentou o mesmo efeito, o que suportaria a hipótese inicial, pelo menos no que se refere à participação dos níveis de armadilhas no fenômeno. Os resultados com o P3HT indicam que ele se comporta como um semicondutor orgânico do tipo p , assim como os demais derivados do tiofeno. Deste modo, o PBT, a princípio deveria também apresentar esse comportamento.

As armadilhas, no caso do PBT, podem ser consequência do processo de polimerização, que se dá por eletroquímica. Neste sentido, vemos a importância de comparar com outro derivado de tiofeno, ainda que este possua o grupo hexil adjacente. As opções mais semelhantes ao PBT são também insolúveis, sendo necessário o mesmo processo de polimerização, o que impossibilitaria a comparação.

Por fim, não chegamos a uma conclusão clara da razão física pela qual, no dispositivo Au/PBT/Al, o Au recebe o acúmulo de cargas positivas. No entanto, a tentativa de análise a partir dos níveis energéticos mostrou que a interação com as armadilhas, provavelmente não é a responsável por esse fenômeno. A comparação com o P3HT indicou que essa propriedade deve estar relacionada a alguma particularidade do PBT, que precisa ser investigada mais profundamente.

Conclusões

Ao final deste trabalho, concluímos que foi possível observar o surgimento das propriedades termoelétricas no PBT, material que não tinha sido estudado até então. Foi possível analisá-lo com dois diferentes eletrodos.

As medidas de diferença de potencial e de gradiente de temperatura mostraram o surgimento do acúmulo de cargas negativo no eletrodo de ITO. Por outro lado, as mesmas medidas mostraram que, no caso do eletrodo de Au, o acúmulo de cargas é positivo. Esse comportamento indica uma inversão nas propriedades do material, esse que deveria se comportar como um semicondutor do tipo p .

A partir da dualidade das propriedades termoelétricas do PBT, foi possível construir um termogenerador orgânico utilizando apenas um material, que comporta-se como tipo p , quando depositado sobre o ITO, e como tipo n , quando depositado sobre o Au. Além disso, o processo de deposição das duas camadas (comportamento tipo p e tipo n) pode ser feita simultaneamente, a partir da mesma solução, facilitando a aplicação.

Os valores apresentados para o dispositivo com eletrodo de Au, e também para o termogenerador, são promissores, quando comparados a outros polímeros. Isso também pode ser observado no caso do P3HT regio regular, cujos coeficientes de Seebeck se mostraram inferiores ao do PBT, provavelmente pela maior condutividade térmica do P3HT.

Ao final, concluímos que o PBT é uma boa opção de aplicação, e também de estudo no que se refere as propriedades termoelétricas. Se aplicado nas condições corretas, poderia representar um ganho considerável na energia que é desperdiçada na forma de calor. Também concluímos que é necessário aprofundar o entendimento das propriedades eletrônicas do PBT, a fim de entender completamente o surgimento da dualidade nas diferenças de potencial medidas em diferentes eletrodos.

Propostas de Trabalhos Futuros

- Estudar o comportamento do PBT e do P3HT a partir de um mesmo eletrodo, a fim de aferir o comportamento do potencial termoeletrico. Isso poderia minimizar a influência dos eletrodos.
- Estudar a aplicação do PBT dopado com LiClO_4 , visando aumentar a condutividade elétrica do mesmo, uma vez que uma maior condutividade elétrica melhora a figura de mérito do dispositivo.
- Comparar com outros polímeros, na mesma estrutura e observar as alterações na diferença de potencial, para suportar a hipótese de que a interação se dá entre as armadilhas do PBT e os eletrodos.
- Aprofundar o estudo da relação entre as armadilhas e a mudança na diferença de potencial para os dois eletrodos.
- Realizar medidas de condutividade elétrica, a fim de calcular o fator de potência do dispositivo.
- Realizar medidas de condutividade térmica, sendo assim possível calcular a figura de mérito do dispositivo.

Bibliografia

- [1] EPE – Empresa de Pesquisas Energéticas. *Projeções da demanda de energia elétrica para o plano decenal de expansão de energia 2008-2017*. Disponível em: <<http://goo.gl/9mr3xE>>. Acesso em 18/06/2015.
- [2] I. E. Agency. *Energy Policies of IEA Countries - Germany - 2013 Review*. International Energy Agency, Paris, 2013.
- [3] ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. *Capacidade de Geração do Brasil*. Disponível em: <<http://goo.gl/ZhrF5c>>. Acesso em 27/06/2015.
- [4] J. W. M. Rudd, R. E. Hecky, R. Harris, and C. A. Kelly. Are hydroelectric reservoirs significant sources of greenhouse gases. 1993.
- [5] A. C. R. Lessa, M. A. dos Santos, J. E. L. Maddock, and C. dos Santos Bezerra. Emissions of greenhouse gases in terrestrial areas pre-existing to hydroelectric plant reservoirs in the amazon: The case of belo monte hydroelectric plant. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51:1728–1736, 2015.
- [6] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(CH)_x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16):578–580, 1977.
- [7] Nobel Media AB 2014. *The Nobel Prize in Chemistry 2000*. Disponível em: <<http://goo.gl/5Vy6aS>>. Acesso em 30/06/2015.
- [8] M. C. Petty. *Molecular electronics: from principles to practice*, volume 23. John Wiley & Sons, 2007.
- [9] Institut für Angewandte Photophysik IAPP. *Organic Semiconductor World: What are organic semiconductors?* Disponível em: <<http://goo.gl/DrDJu6>>. Acesso em 04/10/2015.

- [10] I. F. L. Dias and M. A. T. Silva. *Polímeros Semicondutores*. Livraria da Física, 2012.
- [11] B. Champagne, B. Kirtman, and H. S. Nalwa. Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices. *Nonlinear Optical Materials*, 9:63, 2001.
- [12] H. Bässler. Charge transport in disordered organic photoconductors. *Phys. Status Solidi B*, 175(1):15–56, 1993.
- [13] Y Garcia-Basabe, B. G. A. L. Borges, D. C. Silva, A. G. Macedo, L. Micaroni, L. S. Roman, and M. L. M. Rocco. The interplay of electronic structure, molecular orientation and charge transport in organic semiconductors: Poly (thiophene) and poly (bithiophene). *Organic Electronics*, 14(11):2980–2986, 2013.
- [14] K. Müllen and U. Scherf. *Organic light emitting devices: synthesis, properties and applications*. John Wiley & Sons, 2006.
- [15] C. J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, and N. S. Sariciftci. *Organic photovoltaics: concepts and realization*, volume 60. Springer Science & Business Media, 2013.
- [16] W. Tress. *Organic Solar Cells: Theory, Experiment, and Device Simulation*, volume 208. Springer, 2014.
- [17] M. Gratzl, D. F. Hsu, A. M. Riley, and J. Janata. Electrochemically deposited polythiophene. 1. Ohmic drop compensation and the polythiophene paradox. *J. Phys. Chem.*, 94(15):5973–5981, 1990.
- [18] Y. Wei, C. C. Chan, J. Tian, G. W. Jang, and K. F. Hsueh. Electrochemical polymerization of thiophenes in the presence of bithiophene or terthiophene: kinetics and mechanism of the polymerization. *Chem. Mater.*, 3(5):888–897, 1991.
- [19] A. G. Macedo, D. C. Silva, N. A. D. Yamamoto, L. Micaroni, R. M. Q. Mello, and L. S. Roman. Bilayer and bulk heterojunction solar cells with functional poly(2,2'-bithiophene) films electrochemically deposited from aqueous emulsion. *Synth. Met.*, 170:63–68, 2013.
- [20] J. Roncali. Conjugated poly (thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chem. Rev.*, 92(4):711–738, 1992.
- [21] A. J. Bard and L. R. Faulkner. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, volume 2. Wiley New York, 1980.
- [22] A. C. R. Hogervorst. Dopant migration in conducting polymers. *Synth. Met.*, 62(1):27–34, 1994.

- [23] G Kossmehl and M Niemitz. Preparation and controlled wettability of poly (2, 2'-bithienyl-5, 5'-diyl) layers. *Synth. Met.*, 41(3):1065–1071, 1991.
- [24] E. L. Leguenza, R. L. Patyk, R. M. Q. Mello, L. Micaroni, M. Koehler, and I. A. Hümmelgen. High open-circuit voltage single-layer polybithiophene-based photovoltaic devices. *J. Solid State Electrochem.*, 11(5):577–580, 2007.
- [25] M. Mastragostino and L. Soddu. Electrochemical characterization of n-doped polyheterocyclic conducting polymers I. Polybithiophene. *Electrochim. Acta*, 35(2):463–466, 1990.
- [26] A. E. Becquerel. *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 35(9):145, 1839.
- [27] L. L. Kazmerski. Photovoltaics: a review of cell and module technologies. *Renewable and sustainable energy reviews*, 1(1):71–170, 1997.
- [28] W. G. Adams and R. E. Day. The Action of Light on Selenium. *Proc. Roy. Soc. London*, 25(171-178):113–117, 1876.
- [29] C. E. Fritts. On a New Form of Selenium Photocell. *American Journal of Science*, 26:465, 1883.
- [30] R.S. Ohl. Light-sensitive electric device, June 25 1946. US Patent 2,402,662.
- [31] M. A. Green. High efficiency silicon solar cells. In *Seventh EC Photovoltaic Solar Energy Conference*, pages 681–687. Springer, 1987.
- [32] D. A. R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, Teodor K. Todorov, and D. B. Mitzi. Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed Cu₂ZnSn (Se, S) 4 solar cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20(1):6–11, 2012.
- [33] T. L. Chu, S. S. Chu, J. Britt, C. Ferekides, C. Wang, C. Q. Wu, and H. S. Ullal. 14.6% efficient thin-film cadmium telluride heterojunction solar cells. *Electron Device Letters, IEEE*, 13(5):303–304, 1992.
- [34] A. J. Bard, G. Inzelt, and F. Scholz. *Electrochemical dictionary*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [35] S. M. Sze and K. K. Ng. *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & Sons, 2006.
- [36] S. C. Singh, H. B. Zeng, C. Guo, and W. Cai. *Nanomaterials: processing and characterization with lasers*. John Wiley & Sons, 2012.

- [37] K. K. Ng. *Complete Guide to Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [38] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [39] Halbleiter.org. *Semiconductor Technology from A to Z: Fundamentals*. Disponível em: <<http://goo.gl/dMVZuB>>. Acesso em 04/10/2015.
- [40] C. D. Canestraro. *Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: Estudo de camadas ativas e eletrodos*. 197 pg. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná - UFPR. Curitiba, 2010.
- [41] G. G. Malliaras and J. C. Scott. Numerical simulations of the electrical characteristics and the efficiencies of single-layer organic light emitting diodes. *J. Appl. Phys.*, 85(10):7426–7432, 1999.
- [42] L. V. Keldysh. Excitons in semiconductor–dielectric nanostructures. *physica status solidi (a)*, 164(1):3–12, 1997.
- [43] L. A. A. Pettersson, L. S. Roman, and O. Inganäs. Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films. *J. Appl. Phys.*, 86(1):487, 1999.
- [44] B. Qi and J. Wang. Fill factor in organic solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(23):8972–8982, 2013.
- [45] K. Tang, K. Chao, Y. Chao, and J. Chen. Design and implementation of a simulator for photovoltaic modules. *International Journal of Photoenergy*, 2012, 2012.
- [46] N. A. D. Yamamoto. *Propriedade ópticas e elétricas de copolímeros baseados e unidades de Tiofeno, Fluoreno e Fenileno para aplicação em dispositivos fotovoltaicos*. 99 pg. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná - UFPR. Curitiba, 2010.
- [47] G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, and J. C. Scott. Photovoltaic measurement of the built-in potential in organic light emitting diodes and photodiodes. *J. Appl. Phys.*, 84(3):1583–1587, 1998.
- [48] C. Riordan and R. Hulstron. What is an air mass 1.5 spectrum [solar cell performance calculations]. In *Photovoltaic Specialists Conference, 1990., Conference Record of the Twenty First IEEE*, pages 1085–1088. IEEE, 1990.

- [49] H. Lei, P. Qin, W. Ke, Y. Guo, X. Dai, Z. Chen, H. Wang, B. Li, Q. Zheng, and G. Fang. Performance enhancement of polymer solar cells with high work function cus modified ITO as anodes. *Organic Electronics*, 22:173–179, 2015.
- [50] A. Andersson, N. Johansson, P. Broms, N. Yu, D. Lupo, and W. R. Salaneck. Fluorine tin oxide as an alternative to indium tin oxide in polymer leds. *Advanced Materials*, 10(11):859–863, 1998.
- [51] C. J. Fall, N. Binggeli, and A. Baldereschi. Anomaly in the anisotropy of the aluminum work function. *Physical Review B*, 58(12):R7544, 1998.
- [52] M. A. Mamo, A. O. Sustaita, N. J. Coville, and I. A. Hümmelgen. Polymer composite of poly(vinyl phenol)-reduced graphene oxide reduced by vitamin c in low energy consuming write-once-read-many times memory devices. *Organic Electronics*, 14(1):175–181, 2013.
- [53] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, and J. M. Tour. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, 4(8):4806–4814, 2010.
- [54] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, et al. C 60: buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042):162–163, 1985.
- [55] W. Tress, S. Corvers, K. Leo, and M. Riede. Investigation of driving forces for charge extraction in organic solar cells: Transient photocurrent measurements on solar cells showing s-shaped current–voltage characteristics. *Advanced Energy Materials*, 3(7):873–880, 2013.
- [56] Y. Q. Li, M. K. Fung, Z. Xie, S. T. Lee, L. S. Hung, and J. Shi. An efficient pure blue organic light-emitting device with low driving voltages. *Advanced Materials*, 14(18):1317–1321, 2002.
- [57] N. Wang, J. Yu, Y. Zang, J. Huang, and Y. Jiang. Effect of buffer layers on the performance of organic photovoltaic cells based on copper phthalocyanine and C60. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(2):263–266, 2010.
- [58] R. Valaski, F. Muchenski, R. M. Q. Mello, L. Micaroni, L. S. Roman, and I. A. Hümmelgen. Sulfonated polyaniline/poly (3-methylthiophene)-based photovoltaic devices. *J. Solid State Electrochem.*, 10(1):24–27, 2006.
- [59] Douglas Skoog, Donald West, FL Holler, and Stanley Crouch. *Fundamentals of analytical chemistry*. Cengage Learning, 2013.

- [60] D. McLean and B. Feldman. Etched metal oxide film, June 15 2004. US Patent 6,749,766.
- [61] G. Bradshaw and A. J. Hughes. Etching methods for indium oxide/tin oxide films. *Thin Solid Films*, 33(2):L5–L8, 1976.
- [62] R. Lesmann. *Medindo a Mobilidade de Portadores de Carga em Materiais Semicondutores Orgânicos*. 132 pg. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná - UFPR. Curitiba, 2005.
- [63] B. Z. Shakhashiri. *Chemical demonstrations: A handbook for teachers of chemistry*, volume 3. Univ. of Wisconsin Press, 1983.
- [64] National Renewable Energy Laboratory. *Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5*. Disponível em: <<http://goo.gl/UkVKLS>>. Acesso em 28/05/2015.
- [65] O. Hammerich and H. Lund. *Organic electrochemistry*. CRC Press, 2000.
- [66] P. Klapetek, D. Necas, and C. Anderson. *Gwyddion user guide*. Disponível em: <<http://gwyddion.net/documentation/user-guide-en/index.html>>. Acesso em 27/10/2015.
- [67] G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, and Y. Yang. Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly (3-hexylthiophene). *J. Appl. Phys.*, 98(4):043704, 2005.
- [68] M. Zeman, R. A. C. M. M. Van Swaaij, J. W. Metselaar, and R. E. I. Schropp. Optical modeling of a-Si: H solar cells with rough interfaces: Effect of back contact and interface roughness. *J. Appl. Phys.*, 88(11):6436–6443, 2000.
- [69] N. O. Pekmez, E. Abacı, K. Cınkılı, and A. Yağan. Polybithiophene and its bilayers with polyaniline coatings on stainless steel by electropolymerization in aqueous medium. *Prog. Org. Coat.*, 65(4):462–468, 2009.
- [70] H. S. O. Chan, S. C. Ng, and S. H. Seow. Polybithiophene-modified electrode: Spectrophotometric detection of ascorbic acid. *Synth. Met.*, 66(2):177–183, 1994.
- [71] J. S. Kim, M. Granström, R. H. Friend, N. Johansson, W. R. Salaneck, R. Daik, W. J. Feast, and F. Cacialli. Indium–tin oxide treatments for single-and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance. *Journal of applied physics*, 84(12):6859–6870, 1998.

- [72] H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, and Y. Chen. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS nano*, 2(3):463–470, 2008.
- [73] E. Nasybulin, J. Feinstein, M. Cox, I. Kymissis, and K. Levon. Electrochemically prepared polymer solar cell by three-layer deposition of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (poly (2, 2' -bithiophene))/fullerene (pedot/pbt/c60). *Polymer*, 52(16):3627–3632, 2011.
- [74] C. O. Too, G. G. Wallace, A. K Burrell, G. E. Collis, D. L. Officer, E. W. Boge, S. G. Brodie, and E. J. Evans. Photovoltaic devices based on polythiophenes and substituted polythiophenes. *Synthetic metals*, 123(1):53–60, 2001.
- [75] C. A. Cutler, A. K. Burrell, D. L. Officer, C. O. Too, and G. G. Wallace. Effect of electron withdrawing or donating substituents on the photovoltaic performance of polythiophenes. *Synthetic metals*, 128(1):35–42, 2002.
- [76] Heliatek. Heliatek sets new Organic Photovoltaic world record efficiency of 13.2%. Disponível em: <<http://goo.gl/zYDULe>>. Acesso em 28/02/2016.
- [77] T. J. Seebeck. Ueber die magnetische polarisation der metalle und erze durch temperaturdifferenz. *Annalen der Physik*, 82(3):253–286, 1826.
- [78] Thermoelectric Northwestern Materials Science and Engineering. *Brief History of Thermoelectrics*. Disponível em: <<http://goo.gl/yaJdLE>>. Acesso em 01/10/2015.
- [79] S. Datta. Lessons from nanoelectronics: A new perspective on transport.–hackensack, 2012.
- [80] S. Datta. *nanoHUB-U Thermoelectricity L1.2: Bottom Up Approach: Seebeck, Peltier and Thomson Effects*. Disponível em: <<https://goo.gl/F0usVe>>. Acesso em 23/09/2015.
- [81] C. J. M. Lasance. The seebeck coefficient. *Electronics Cooling*, 1:31, 2006.
- [82] D. M. Rowe. *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. CRC press, 2005.
- [83] H. J. Goldsmid. *Introduction to thermoelectricity*, volume 121. Springer Science & Business Media, 2009.
- [84] The Electropaedia. *Direct Conversion of Heat Energy to Electrical Energy (1): Thermocouple Electric Generators*. Disponível em: <<http://goo.gl/ejgNSR>>. Acesso em 28/05/2015.

- [85] H. Alam and S. Ramakrishna. A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials. *Nano Energy*, 2(2):190–212, 2013.
- [86] G. J. Snyder and E. S. Toberer. Complex thermoelectric materials. *Nature materials*, 7(2):105–114, 2008.
- [87] D. Ila. Ion Beam Assisted Deposition Enhanced Thermoelectric Properties (with Figure of Merit Above 3.0). *Physics Procedia*, 66:543–547, 2015.
- [88] K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid, and M. G. Kanatzidis. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature*, 489(7416):414–418, 2012.
- [89] Thermal Electronics Corp. *TEG Cascade 600° C Hot Side Thermoelectric Power Modules*. Disponível em: <<http://goo.gl/PjeXTV>>. Acesso em 29/02/2016.
- [90] X. Niu, J. Yu, and S. Wang. Experimental study on low-temperature waste heat thermoelectric generator. *Journal of Power Sources*, 188(2):621–626, 2009.
- [91] Y. W. Park. Structure and morphology: relation to thermopower properties of conductive polymers. *Synthetic metals*, 45(2):173–182, 1991.
- [92] N. Toshima. Conductive polymers as a new type of thermoelectric material. In *Macromolecular Symposia*, volume 186, pages 81–86. Wiley Online Library, 2002.
- [93] Q. Zhang, Y. Sun, W. Xu, and D. Zhu. Organic thermoelectric materials: emerging green energy materials converting heat to electricity directly and efficiently. *Advanced Materials*, 26(40):6829–6851, 2014.
- [94] Q. Zhang, Y. Sun, W. Xu, and D. Zhu. Thermoelectric energy from flexible p3ht films doped with a ferric salt of triflimide anions. *Energy & Environmental Science*, 5(11):9639–9644, 2012.
- [95] C. Janáky and C. Visy. Synthesis and characterization of poly (3-octylthiophene)/ γ -Fe₂O₃ nanocomposite - a promising combination of superparamagnetic - thermoelectric - conducting properties. *Synthetic Metals*, 158(21):1009–1014, 2008.
- [96] O. Bubnova, Z. U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, and X. Crispin. Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly (3, 4-ethylenedioxythiophene). *Nature materials*, 10(6):429–433, 2011.
- [97] Y. Shinohara, K. Ohara, H. Nakanishi, Y. Imai, and Y. Isoda. Thermoelectric properties of poly (3-alkylthiophenes). In *Materials Science Forum*, volume 492, pages 141–144. Trans Tech Publ, 2005.

- [98] L. Yan, M. Shao, H. Wang, D. Dudis, A. Urbas, and B. Hu. High seebeck effects from hybrid metal/polymer/metal thin-film devices. *Advanced Materials*, 23(35):4120–4124, 2011.
- [99] M. Stanford, H. Wang, I. Ivanov, and B. Hu. High seebeck effects from conducting polymer: Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate) based thin-film device with hybrid metal/polymer/metal architecture. *Appl. Phys. Lett.*, 101(17):173304, 2012.
- [100] L. Xu, Y. Liu, M. P. Garrett, B. Chen, and B. Hu. Enhancing seebeck effects by using excited states in organic semiconducting polymer MEH-PPV based on multilayer electrode/polymer/electrode thin-film structure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(20):10264–10269, 2013.
- [101] K. Kurabayashi. Anisotropic thermal properties of solid polymers. *International Journal of Thermophysics*, 22(1):277–288, 2001.
- [102] M. Asheghi, Y. K. Leung, S. S. Wong, and K. E. Goodson. Phonon - boundary scattering in thin silicon layers. *Applied Physics Letters*, 71(13):1798–1800, 1997.
- [103] B. S. W. Kuo, J. C. M. Li, and A. W. Schmid. Thermal conductivity and interface thermal resistance of si film on si substrate determined by photothermal displacement interferometry. *Applied Physics A*, 55(3):289–296, 1992.
- [104] A. C. B. Tavares. *Transistor vertical orgânico análogo a uma estrutura: semicondutor tipo n / metal/ semicondutor tipo p*. 96 pg. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná - UFPR. Curitiba, 2014.
- [105] C. A. Goss, D. H. Charych, and M. Majda. Application of (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane as a molecular adhesive in the fabrication of vapor-deposited gold electrodes on glass substrates. *Anal. Chem.*, 63(1):85–88, 1991.
- [106] L. Micaroni, F. Nart, and I. A. Hümmelgen. Considerations about the electrochemical estimation of the ionization potential of conducting polymers. *J. Solid State Electrochem.*, 7(1):55–59, 2002.
- [107] G. W. Burns, M. G. Scroger, G. F. Strouse, M. C. Croarkin, and W.F. Guthrie. Temperature-electromotive force reference functions and tables for the letter-designated thermocouple types based on the ITS-90. *NASA STI/Recon Technical Report N*, 93:31214, 1993.

- [108] S. Iwanaga, E. S. Toberer, A. LaLonde, and G. J. Snyder. A high temperature apparatus for measurement of the seebeck coefficient. *Review of Scientific Instruments*, 82(6):063905, 2011.
- [109] P. H. M. Böttger, E. Flage-Larsen, O. B. Karlsen, and T. G. Finstad. High temperature seebeck coefficient and resistance measurement system for thermoelectric materials in the thin disk geometry. *Review of Scientific Instruments*, 83(2):025101, 2012.
- [110] Y. Zhou, D. Yang, L. Li, F. Li, and J. Li. Fast seebeck coefficient measurement based on dynamic method. *Review of Scientific Instruments*, 85(5):054904, 2014.
- [111] J. de F. P. Souza, E. L. Kowalski, L. C. Akcelrud, and J. P. M. Serbena. Magnetoresistance in electrochemically deposited polybithiophene thin films. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18(12):3491–3497, 2014.
- [112] L. Wang, X. Jia, D. Wang, G. Zhu, and J. Li. Preparation and thermoelectric properties of polythiophene/multiwalled carbon nanotube composites. *Synthetic Metals*, 181:79–85, 2013.
- [113] Y. Sun, P. Sheng, C. Di, F. Jiao, W. Xu, D. Qiu, and D. Zhu. Organic thermoelectric materials and devices based on p-and n-type poly (metal 1, 1, 2, 2-ethenetetrathiolate) s. *Advanced Materials*, 24(7):932–937, 2012.
- [114] A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando. Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Applied Physics Letters*, 49(18):1210–1212, 1986.
- [115] A. C. B. Tavares, J. P. M. Serbena, I. A. Hümmelgen, and M. S. Meruvia. All-organic vertical transistor in an analogous n-semiconductor/metal/p-semiconductor trilayer structure. *Organic Electronics*, 15(3):738–742, 2014.
- [116] D. E. Eastman. Photoelectric work functions of transition, rare-earth, and noble metals. *Physical Review B*, 2(1):1, 1970.
- [117] A. Kumar, J. Hasan, A. Majji, A. Avhale, S. Gopinathan, P. Sharma, D. Tarange, R. Bajpai, and A. Kumar. Continuous-flow synthesis of regioregular poly (3-hexylthiophene): Ultrafast polymerization with high throughput and low polydispersity index. *Journal of Flow Chemistry*, 4(4):206–210, 2014.

Símbolos e Acrônimos

A.1 Lista de Símbolos

χ	Afinidade Eletrônica
ϕ_{Bn}	Altura da barreira Schottky para materiais do tipo n
ϕ_{Bp}	Altura da barreira Schottky para materiais do tipo p
θ	Ângulo de inclinação
A	Área ativa do dispositivo
\vec{E}	Campo Elétrico
q	Carga elementar
S	Coefficiente de Seebeck
Π	Coefficiente de Peltier
σ	Condutividade elétrica, Ligação covalente entre os orbitais sp^2 hibridizados e Orbital Molecular ligante
κ	Condutividade Térmica
k_B	Constante de Boltzmann (8,617 eV/K)
h	Constante de Planck
I_{SC}	Corrente de curto-circuito
I	Corrente Elétrica
I_d	Corrente do diodo
j^q	Corrente Térmica
J_{SC}	Densidade de Corrente de curto-circuito
J	Densidade de corrente elétrica
J_m	Densidade máxima de corrente elétrica
ΔV	Diferença de potencial
ΔT	Diferença de Temperatura
$f(E)$	Distribuição de Fermi-Dirac
η	Eficiência de conversão de energia
E_c	Energia da banda de condução
E_v	Energia da banda de valência
E_F	Energia de Fermi
E_g	Energia de <i>gap</i>
Z_T	Figura de Mérito de dispositivos termoeletrônicos
ν	Frequência
ϕ	Função trabalho
ϕ_m	Função trabalho de metais
ϕ_s	Função trabalho de semicondutores
ϕ_{Al}	Função trabalho do Alumínio
ϕ_{ITO}	Função trabalho do ITO
∇T	Gradiente de Temperatura
π	Ligação covalente entre os p_z não hibridizados

$n.v$	Nível de Vácuo
π^*	Orbital molecular π antiligante
σ^*	Orbital molecular σ antiligante
α	Posição do carbono no anel tiofênico
β	Posição do carbono no anel tiofênico
P_{in}	Potência incidente
M_{pp}	Potência máxima produzida pela célula
V	Potencial ou tensão
V_F	Potencial de polarização direta
V_R	Potencial de polarização reversa
V_{frio}	Potencial no eletrodo superior, frio
V_{bi}	Potencial intrínseco
μ_{sc}	Potencial químico do semicondutor
R_s	Resistência de série
R_{sh}	Resistência de shunt
V_{quente}	Telureto de Bismuto
Bi_2Te_3	Telureto de Bismuto
T	Temperatura
T_{frio}	Temperatura no eletrodo superior, frio
T_{quente}	Temperatura no eletrodo inferior, frio
V_{OC}	Tensão de Circuito aberto
V_d	Tensão do diodo
V_m	Tensão Máxima produzida pela célula

A.2 Lista de Acrônimos

Ag	Prata
Al	Alumínio
AM	Air Mass
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ASTM	American Society for Testing Materials
Au	Ouro
BCP	2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline
BT	Bitiofeno
C	Carbono
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CE	Counter Electrode
Cl	Cloro
CSA	Ácido canforsulfônico
E	Enxofre
FF	Fill Factor
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
FTO	Fluorine doped Tin Oxide
Ga	Gálio
GO	Graphene Oxide
H	Hidrogênio
HCL	Ácido Clorídrico
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
I	Iodo
In	Índio
ITO	Indium Tin Oxide
$LiClO_4$	Perclorato de Lítio
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
LVDT	Linear Variable Differential Transformer
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NASA	National American Space Association

O	Oxigênio
OC	Open-Circuit
OPV	Organic Photovoltaic
P	Fósforo
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno)
PANi	Polianilina
PBT	Polibitiofeno
PCE	Power Conversion Efficiency
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilenodioxítiofeno):Poliestireno Sulfonado
PF	Fator de Potência
PPy:Tos	Polipírol:Tosilato
PT	Polítiofeno
Pu	Plutônio
PUC-PR	Potifícia Universidade Católica - Paraná
RE	Reference Electrode
RGO	Reduced Graphene Oxide
SC	Short-Circuit
TEG	Geradores Termoelétricos
TPBi	2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)
UFPR	Universidade Federal do Paraná
WE	Work Electrode
Zn	Zinco