

FERNANDA MARIA NODARI

**PROPRIEDADES OPTO-ELÉTRICAS DE
DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS
EM BICAMADAS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia, área de concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Lucimara Stolz
Roman

CURITIBA

2005



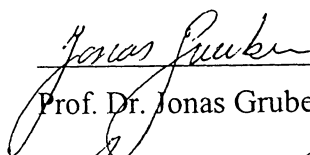
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE
Setor de Tecnologia

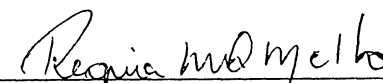
RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO


Aos vinte e quatro dias do mês de fevereiro de 2005, na Sala PE-03 Depto de Física no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Fernando Wypych coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a Octogésima defesa de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência de Materiais. Estiveram presentes no Ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, foi constituída pelos professores doutores Jonas Gruber (USP), Regina Maria Mello (UFPR) e Lucimara Stolz Roman (UFPR). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **Fernanda Maria Nodari** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**Propriedades Opto-elétricas de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos em Bi-camadas**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes.

Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos Artigos 62 e 63 da Resolução 62/03 de 22.07.03).

Curitiba, 24 de fevereiro 2005.


Prof. Dr. Jonas Gruber


Profa. Dra. Regina Maria Mello


Profa. Dra. Lucimara Stolz Roman

Agradecimentos

A realização desse trabalho não seria concretizada sem o auxílio de diversas pessoas e órgãos financiadores. Agradeço:

À CAPES pela bolsa de estudos;

Ao CNPq, RENAMI, e CT-ENERG pelo financiamento no projeto de pesquisa;

À professora Lucimara pela orientação, dedicação e seriedade neste trabalho. Também, pelo enorme incentivo na decisão em realizar o mestrado e pela amizade.

À professora Dra. Regina Maria Queiroz de Mello (Departamento de Química da UFPR) pela síntese dos polímeros eletroquímicos, pela dedicação, incentivo e sugestões durante a realização dos trabalhos;

Ao professor Dr. Jonas Gruber (IQ-USP) e ao Dr. Eduardo K. C. Yoshikawa (IQ-USP) pela síntese do polímero utilizado na fase inicial do trabalho;

Ao professor Dr. Marlus Koehler (Departamento de Engenharia Elétrica da UFPR) pelas discussões dos resultados;

Ao professor Edílson Silveira (Departamento de Física da UFPR) pela utilização do laboratório de Óptica;

Ao professor J. C. Hummelen (University of Groningen - The Netherlands) pelo fornecimento da molécula PCBM utilizada na fabricação dos dispositivos;

Ao Sr. Paulo Roman pela montagem e funcionamento do equipamento de medidas ópticas, fundamental para a realização do trabalho;

Ao Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos (GOOD) do Departamento de Física da UFPR pela utilização dos equipamentos e pela colaboração da equipe, em especial ao Adriano R. V. Benvenuto;

Ao Departamento e a Pós-Graduação em Física da UFPR;

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE) da UFPR;

Ao pessoal da Pós-Graduação em Física, em especial: Zé Danilo, Ângela, Fábio, Didi, Sandro, Fabiano pela amizade e incentivo;

Aos meus colegas

- Carla (Carlota) pela amizade, discussões, sugestões e principalmente pelo apoio na fase final do trabalho;

- Ricardo pela amizade, pelo incentivo, “conselhos” e pelas “dicas”;

Ao Luiz Marcelo pelo apoio durante a realização do trabalho e também pelo incentivo na decisão em realizar o mestrado.

Aos familiares que sempre me incentivaram;

À minha família (Pai, Mãe, Elis, Flávia) pela motivação, incentivo e compreensão, mesmo com a distância.

À Deus.

A todos, muito obrigada.

ÍNDICE

Agradecimentos.....	i
Resumo	v
Abstract.....	vi
Apresentação.....	vii
Objetivos.....	ix
Capítulo 1	10
Introdução	10
1.1 Introdução Geral.....	10
1.2 Polímeros conjugados	10
1.3 Fullerenos	19
1.4 Dispositivos Fotovoltaicos	20
1.5 Corrente limitada por Carga Espacial.....	32
1.6 Modelo elétrico bicamadas.....	34
1.7 Modelo Óptico	39
Capítulo 2	43
Procedimentos experimentais	43
2.1 Preparação do ânodo dos dispositivos.....	43
2.2 Preparação das amostras P3HT/C ₆₀	46
2.3 Preparação das amostras PPV/PCBM	48
2.4 Dispositivos fabricados com polímeros sintetizados eletroquimicamente	52
2.4.1 Processo de síntese eletroquímica de polímeros conjugados.....	52
2.5 Medidas elétricas	56
2.5.1 Curva característica corrente versus tensão (I-V)	56
2.5.2 Medidas de Fotocorrente	58
2.6 Medida de espessura e área ativa.....	62
Capítulo 3	64
Resultados e discussões	64
3.1 Sistema P3HT/C ₆₀	64

3.2 Sistema PPV/PCBM	75
3.3 Sistema PMeT/PCBM e PMoT/PMeT/PCBM	83
Capítulo 4	92
Conclusão	92
Sugestões para trabalhos futuros	94
APÊNDICE A	95
APÊNDICE B	106
Referências Bibliográficas	108

Resumo

Nesta dissertação de mestrado foram estudados aspectos ópticos e elétricos de dispositivos fotovoltaicos orgânicos construídos em geometria sanduíche, usando bicamada ativa. Essa bicamada, também chamada de heterojunção é composta de uma camada doadora de elétrons e outra aceitadora. Três sistemas foram investigados sempre usando polímeros conjugados como doadores de elétrons e fulerenos como aceptadores. As camadas ativas dos sistemas foram compostas de materiais diferentes: politiofeno (síntese química), politiofenos (síntese eletroquímica), poli(p-fenileno vinileno) (síntese química), a molécula de fulereno e fulereno modificado. Os três casos apresentaram valores significativos em eficiência quântica externa, mostrando a viabilidade e a eficiência do conceito de heterojunção. Dos três sistemas estudados, em um foi possível entender o comportamento elétrico dos dispositivos com um modelo teórico descrito na literatura. Um modelo óptico foi utilizado para entender as propriedades ópticas de outro sistema.

Abstract

In this dissertation were studied optic, and electric aspects of organic photovoltaic devices constructed in sandwich geometry, using active bilayer. This bilayer, also called heterojunction is composed of an electron donor layer and other acceptor. Three systems were investigated using conjugated polymers as electrons donors and fullerenes as acceptors. The active layers of the systems were composed of different materials: polythiophene (chemical synthesis), polythiophenes (electrochemical synthesis), poly(p-phenylene vinylene) (chemical synthesis), the fullerene molecule and a modified fullerene. The three cases presented significative values in external quantum efficiency, showing the viability and efficiency of the heterojunction concept. In one of the three studied systems it was possible to understand the electrical behavior of the devices with a theoretical model described in the literature. An optical model was used to understand the optical properties of another system.

Apresentação

O objetivo de um dispositivo fotovoltaico qualquer é converter luz num sinal elétrico. Um dispositivo fotovoltaico polimérico possui como camada ativa um polímero conjugado. Diferentemente dos inorgânicos, esses materiais não possuem ordenação na estrutura e são chamados amorfos. Esta característica faz com que a dissociação e transporte de cargas, necessária para a geração de corrente elétrica, seja dificultada. Dispositivos fotovoltaicos orgânicos tendo apenas uma camada fotossensível (monocamadas) não são muito eficientes devido à baixa taxa de criação e dissociação de cargas. Uma alternativa para superar esse problema, é construir dispositivos bicamadas tendo como base o conceito da heterojunção, formada pela interface entre dois materiais com diferentes propriedades elétricas.

Neste trabalho, investigaram-se as propriedades opto-elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em bicamadas, onde as camadas ativas eram formadas pela heterojunção de polímeros semicondutores com a molécula de fulereno ou fulereno modificado. A combinação desses materiais tem atraído atenção significativa depois da descoberta da rápida transferência de elétrons fotoinduzidos dos polímeros conjugados para os fulerenos, os quais são excelentes aceitadores de elétrons. Os dispositivos foram fabricados em estrutura sanduíche, tendo FTO ou ITO como ânodo e alumínio como cátodo. Em dispositivos sanduíches as espessuras das camadas ativas influenciam óptica e eletricamente a resposta em eficiência. Devido a isso, foram investigadas as dependências da fotocorrente e das características densidade de corrente versus tensão com a espessura da camada ativa para três sistemas bicamadas formados por diferentes materiais. No sistema 1, formado pelo polímero P3HT e a molécula de C_{60} , a espessura da camada de P3HT foi variada e a de C_{60} mantida fixa. O dispositivo que apresentou o valor máximo em eficiência quântica externa (IPCE), 50%, foi aquele no qual a espessura da camada de P3HT era mais fina. Nesse sistema foi possível descrever o comportamento elétrico dos dispositivos no

escuro com um modelo teórico descrito na literatura. No sistema 2, constituído pelo polímero PPV (espessura da camada constante) e a molécula de PCBM (espessura da camada variável), o dispositivo mais eficiente apresentou um IPCE de 10,5%. Para estes dispositivos utilizou-se um modelo óptico já descrito na literatura para entender os resultados da eficiência em função da espessura da camada de PCBM. O sistema 3, baseado na síntese eletroquímica dos polímeros, foi formado pelo polímero PMeT e a molécula PCBM como camada ativa. Neste caso, a espessura da camada de PMeT foi variada e a de PCBM foi mantida constante. Investigou-se a utilização do polímero dopado PMoT como eletrodo, o qual apresentou resultados satisfatórios e promissores. O dispositivo mais eficiente foi aquele em que a camada de PMeT era mais fina. Esse dispositivo apresentou IPCE de aproximadamente 20% (em 550 nm). As propriedades ópticas e elétricas dos 3 sistemas foram obtidas medindo-se o espectro dinâmico, a curva característica corrente versus tensão aplicada no escuro e sob iluminação, os espectros de absorção e fotoluminescência de filmes dos polímeros.

Objetivos

Nesta dissertação serão estudados três sistemas de dispositivos fotovoltaicos baseados na heterojunção polímero/fulereno.

Os principais objetivos desse trabalho, são:

- investigação das propriedades opto-elétricas desses dispositivos e identificação do regime que limita o transporte de cargas em sistemas bicamadas;
- investigação da influência da espessura da camada ativa na performance de dispositivos fotovoltaicos orgânicos;
- produção de dispositivos eficientes utilizando o conceito da heterojunção e
- utilização da técnica eletroquímica para a produção de filmes poliméricos como camada ativa dos dispositivos e também como eletrodo injetor de buracos.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Introdução Geral

Neste capítulo serão discutidas as características que permitem polímeros conjugados e fulerenos serem utilizados como camadas fotoativas em dispositivos fotovoltaicos orgânicos tipo bicamadas. Também serão apresentados princípio de operação, parâmetros característicos e modelos óptico e elétrico utilizados para comparar diferentes dispositivos.

1.2 Polímeros conjugados

Os materiais poliméricos, comumente chamados plásticos, têm uma enorme variedade de aplicações em nossa vida diária. Polímeros consistem de moléculas com estrutura em cadeias longas, formadas pela repetição de unidades mais simples, chamadas monômeros. Estas cadeias são formadas por átomos de carbono e hidrogênio, e por isso os polímeros são em geral materiais orgânicos. A riqueza dos polímeros decorre do fato de que pequenas alterações na constituição dos monômeros resultam em profundas modificações em suas propriedades físico-químicas.

Os materiais poliméricos utilizados nos setores tradicionais da indústria são isolantes elétricos. Na eletrônica eles são essenciais para a fabricação de partes e peças diversas, tais como: capas de fios e cabos elétricos; suportes isolantes;

caixas de equipamentos; botões; teclas; e invólucros diversos. Como os plásticos tradicionais são isolantes, causou grande surpresa no fim da década de 1970 a descoberta da condutividade do polímero poliacetileno dopado com iodo por H. Shirakawa e seus colaboradores [1]. A partir daí, novos polímeros condutores de eletricidade têm sido descobertos e estudados apresentando propriedades elétricas que se assemelham às de metais, de semicondutores ou mesmo de supercondutores. Esses materiais também são conhecidos como polímeros não-convencionais ou "metais sintéticos". A possibilidade de se obter materiais de uso prático, combinando propriedades elétricas típicas de materiais inorgânicos com certas características de plásticos, como a flexibilidade mecânica e a transparência óptica, tem motivado uma grande atividade de pesquisa na área de polímeros condutores. Tais características permitem aplicações inusitadas na eletrônica, dentre elas, OLED's¹ [2-5], transistores [6-8], diodos [9], lasers [10,11], fotodiodos [12,13], células solares [14,15] e memórias [16,17]. O rápido avanço nesta nova linha de pesquisa está possibilitando produção em larga escala de alguns desses dispositivos, tornando-os comercializáveis, como por exemplo, o display de OLEDs em um telefone celular fabricado pela LG (figura 1.1(a)).

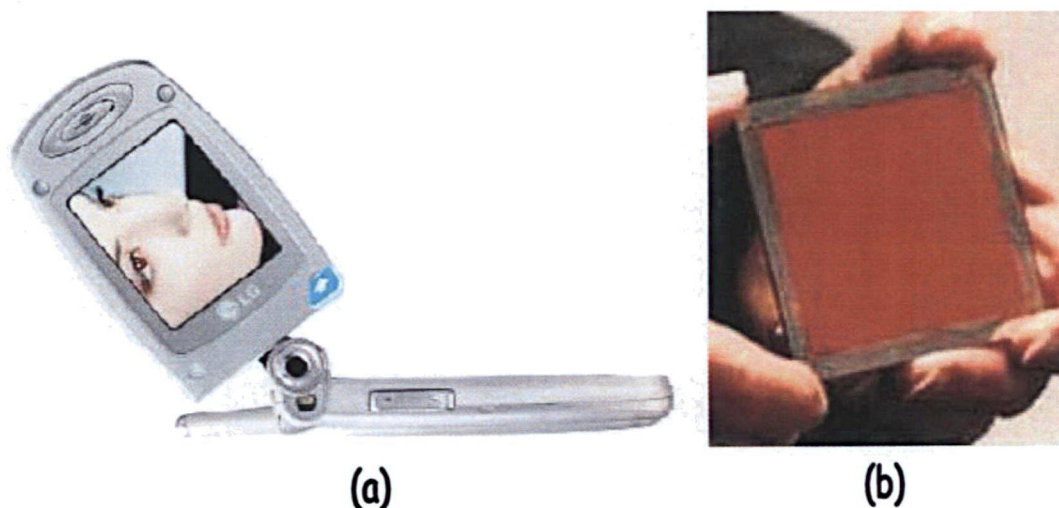


Figura 1.1- *Imagens de algumas aplicações de polímeros condutores na eletrônica orgânica. (a) Display de OLEDs em um telefone celular fabricado pela LG. (b) Uma célula solar de polímeros (www.powerlight.com)*

¹ OLED: Do inglês Organic Light Emitting Diode, diodo emissor de luz orgânico.

Os polímeros condutores pertencem à classe dos *polímeros conjugados*, cuja principal característica é a alternância de ligações insaturadas e saturadas entre os átomos de carbono adjacentes ao longo da cadeia. Alguns polímeros conjugados apresentam também anéis aromáticos em sua constituição, sendo chamados polímeros conjugados aromáticos, como por exemplo, o poli(para-fenileno vinileno) PPV, mostrado na figura 1.2.

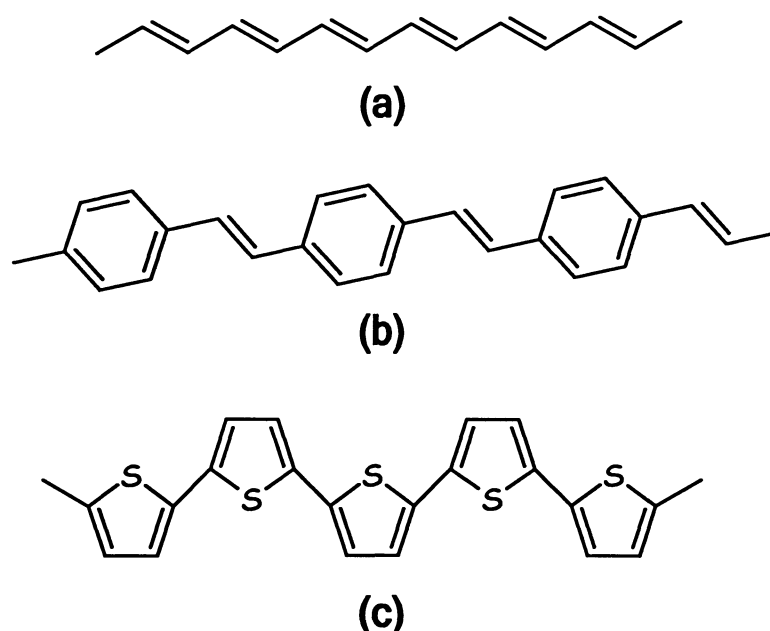
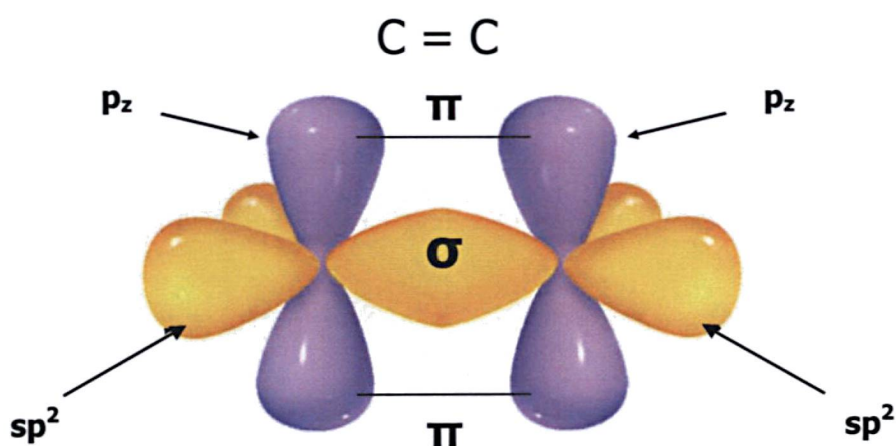


Figura 1.2. Exemplo de alguns polímeros conjugados: (a) poliacetileno, (b) poli(para fenileno vinileno), (c) politiofeno.

Para se entender um sistema conjugado que pode apresentar características condutoras, ou semicondutoras, é necessário compreender primeiramente como o átomo de carbono comporta-se em ligações químicas. Em seu estado fundamental o átomo de carbono possui a configuração $1s^2 2s^2 2p^2$. Os elétrons $1s$ localizam-se mais próximos ao núcleo e são chamados “elétrons do caroço” e os elétrons $2s$ e $2p$ são mais externos e chamados “elétrons de valência”, os quais participam das ligações químicas. Em seu estado excitado, os elétrons de valência do átomo de carbono sofrem hibridização do tipo sp^3 , sp^2 ou sp . A mais comum é a sp^3 onde todos os elétrons de valência participam de ligações covalentes simples. Nesta

configuração, o átomo de carbono possui quatro átomos vizinhos (por exemplo, metano) e as ligações são denominadas ligações "σ". Essa ligação ocorre quando os orbitais híbridos sp^3 se sobrepõem frontalmente.

A configuração eletrônica de menor energia em sistemas conjugados é aquela em que o átomo de carbono apresenta três orbitais sp^2 (que acomoda três elétrons – ligação σ) e um orbital remanescente p_z o qual localiza-se perpendicularmente ao plano que contém os três orbitais híbridos sp^2 . A sobreposição entre dois orbitais p_z de átomos de carbono adjacentes leva a criação de uma ligação "π". A dupla ligação entre dois átomos de carbono é composta por uma ligação σ e outra π . A figura 1.3 mostra a ligação dupla entre dois carbonos adjacentes, onde a sobreposição de dois orbitais sp^2 forma a ligação σ e os dois



orbitais p_z , a ligação π .

Figura 1.3. Ligação dupla entre dois átomos de carbono. Os orbitais híbridos sp^2 se sobrepõem frontalmente para a formação de uma ligação σ e os dois orbitais remanescentes p_z formam a ligação π pela aproximação lateral.

Figura adaptada de: http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/724/741576/chapter_01.html

A superposição das funções de onda dos orbitais que participam de uma ligação pode ser construtiva ou destrutiva e o resultado é um orbital ligante ou antiligante (*) respectivamente. O orbital ligante no seu estado fundamental é

ocupado por dois elétrons, enquanto que o orbital antiligante permanece vazio [18]. A figura 1.4, mostra os níveis de energia para um diagrama de orbital molecular da dupla ligação entre carbonos, observa-se que a diferença de energia entre os orbitais σ ligante e antiligante (σ^*) é maior que a diferença entre os orbitais π ligante e antiligante (π^*) indicando que as ligações π são mais fracas que as ligações σ .

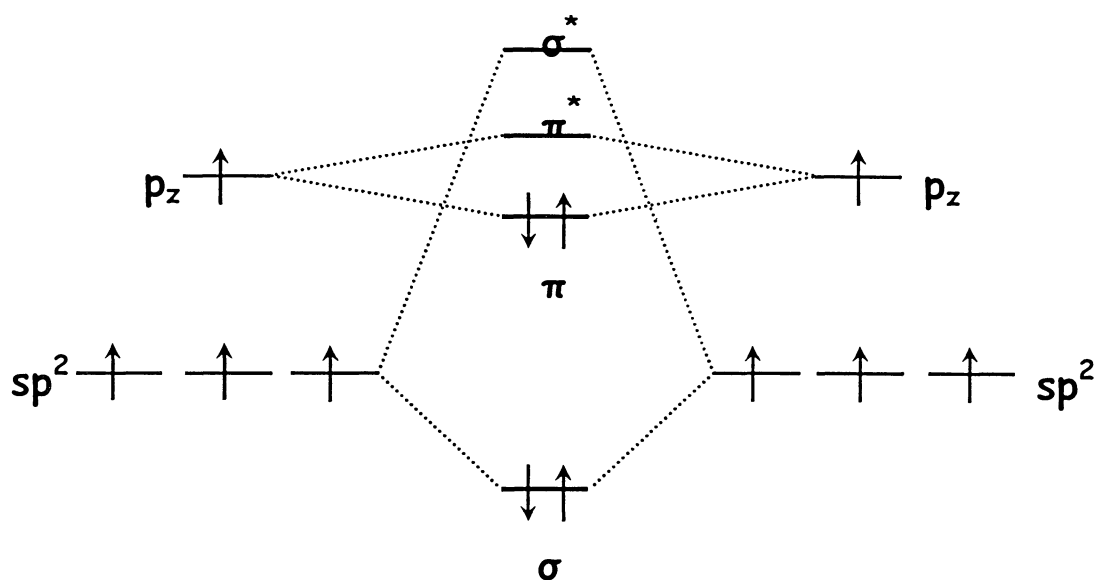


Figura 1.4. Diagrama de energia de orbitais moleculares em uma ligação dupla entre carbonos. A diferença de energia entre os orbitais ligantes e antiligantes é menor em uma ligação π .

O sistema conjugado aromático mais simples é a molécula de benzeno composta por três ligações simples e três ligações duplas, a figura 1.5 representa essa molécula. Como as ligações π são mais fracas que as σ , os elétrons das ligações π estão delocalizados no anel aromático, ao contrário dos elétrons das ligações σ que se encontram localizados entre dois átomos de carbono (no estado fundamental). A interação entre os orbitais π produz uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelha a uma estrutura de bandas, como pode ser visto no

diagrama de energia. O orbital molecular mais alto ocupado (HOMO¹) está relacionado à ligação π ligante e o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO²) está relacionado à ligação π^* (antiligante).

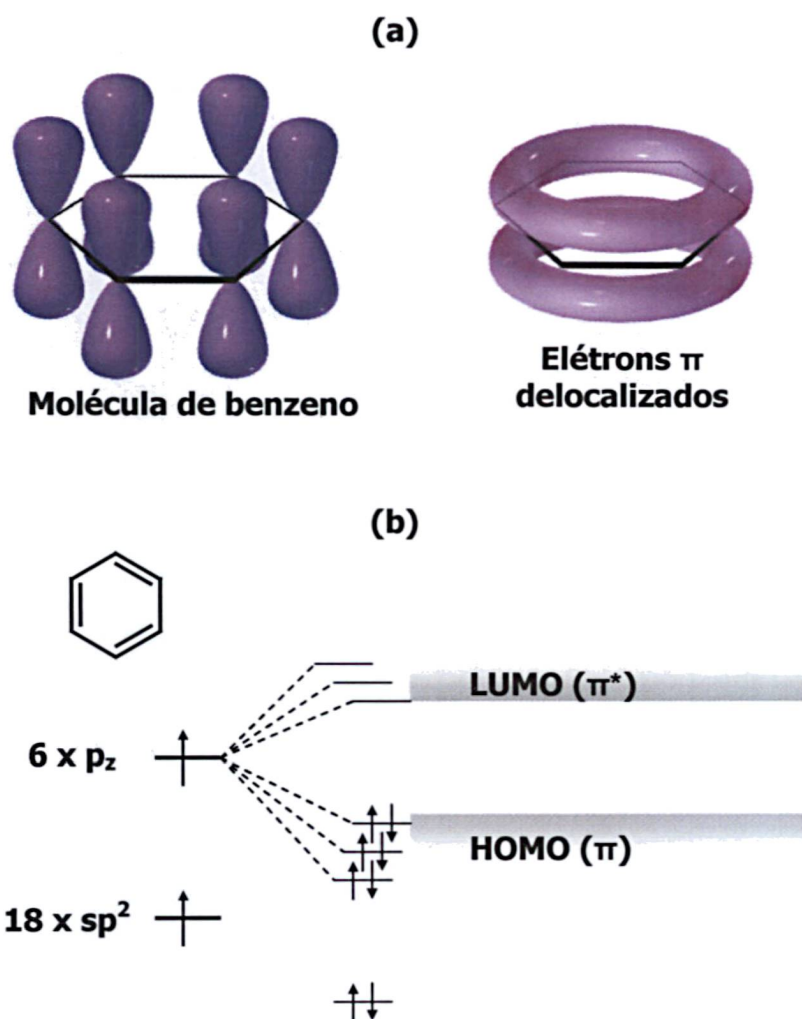


Figura 1.5. (a) molécula de benzeno com a representação dos elétrons π delocalizados no anel aromático. (b) diagrama de energia para esta molécula. A interação entre orbitais π produz uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelha a uma estrutura de bandas. (HOMO: equivalente a uma banda de valência, LUMO: equivalente a uma banda de condução). Figura adaptada de http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/724/741576/chapter_15.html

¹ HOMO: do inglês Highest Occupied Molecular Orbital, orbital molecular mais alto ocupado.

² LUMO: do inglês Lowest Unoccupied Molecular Orbital, orbital molecular mais baixo desocupado.

Em uma cadeia polimérica conjugada infinita, a interação entre os orbitais π irá fazer com que o elétron fique totalmente delocalizado na cadeia, ou seja, o elétron pode estar em qualquer ponto da cadeia. Assim, aparecerá uma distribuição contínua de estados e o resultado da interação entre sistemas π irá produzir um diagrama de bandas contínuas. A interação entre orbitais π ligantes (ocupados) produzirá uma banda de valência (HOMO) e a interação entre orbitais π antiligantes (desocupados) irá produzir uma banda de condução (LUMO). A figura 1.6 representa um sistema simples e idealizado para esta configuração. Trata-se de uma cadeia infinita do polímero poli(para fenileno vinileno) (PPV).

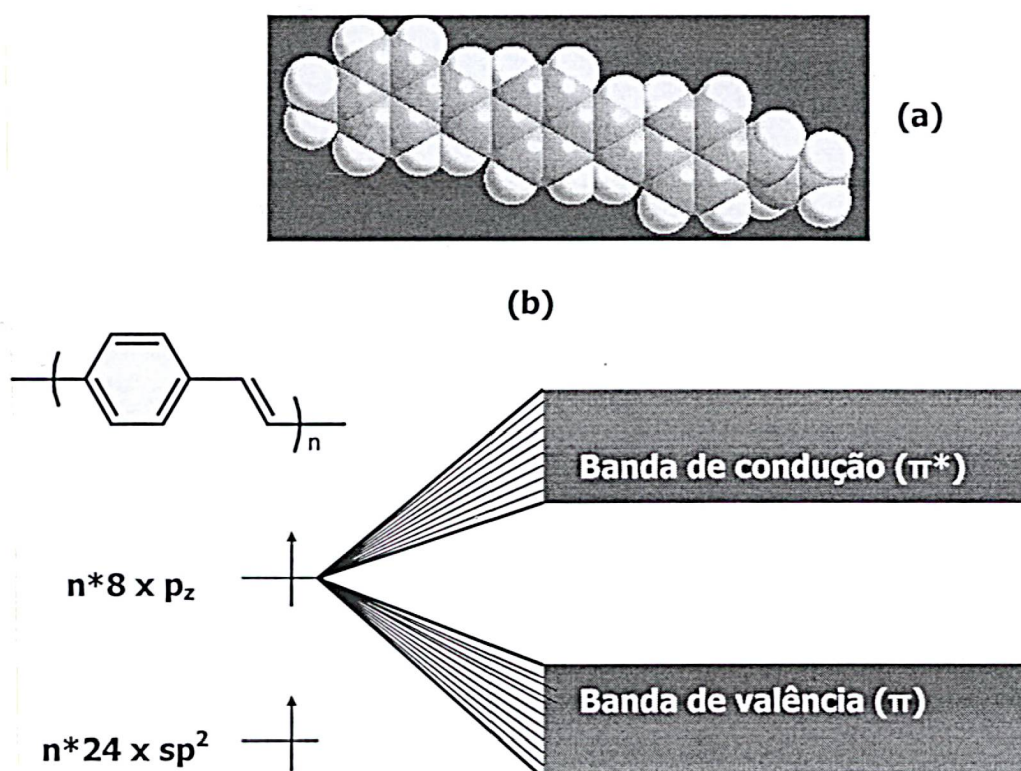


Figura 1.6. (a) Estrutura de parte de uma cadeia de PPV infinita (b) formação de bandas contínuas. Os elétrons em uma cadeia de PPV infinita estão totalmente delocalizados e irão produzir uma distribuição contínua de estados, resultando em um diagrama de bandas contínuas. A interação entre orbitais π ligantes (ocupados) produzirá uma banda de valência (HOMO) e a interação entre orbitais π antiligantes (desocupados) irá produzir uma banda de condução (LUMO).

A diferença entre os valores do topo da banda de valência e o fundo da banda de condução irá fornecer o valor de energia da banda proibida do material (“*gap*”). A maior parte dos polímeros conjugados possui essa diferença de energia entre 1,5 eV e 3,5 eV (que é muito maior que a energia relacionada à excitação térmica), e são freqüentemente chamados *semicondutores orgânicos*.

1.2.1 Transporte de cargas em polímeros conjugados.

Um fator muito importante na investigação de polímeros conjugados visando sua aplicação em dispositivos optoeletrônicos é o transporte de carga. Como polímeros conjugados são materiais altamente desordenados, não é muito simples descrever o comportamento desses materiais. É necessário levar em conta não apenas a morfologia do polímero e os diferentes tipos de portadores de cargas envolvidos, mas a dimensão do sistema polimérico e os efeitos ocorridos nos diferentes níveis de dopagem [19].

As teorias do transporte de cargas podem ser divididas em dois principais grupos: condutividade metálica e condutividade por *hopping*. Esses dois diferentes tipos de mecanismo de condução geralmente são aplicados para diferentes níveis de dopagem. A teoria de condução metálica é usada para explicar o comportamento de polímeros conjugados altamente dopados e a teoria de hopping para desdopados ou levemente dopados. Tanto cálculos teóricos como resultados experimentais mostram que as propriedades eletrônicas intrínsecas de polímeros conjugados altamente dopados são metálicas [20,21]. Para se explicar a dependência da mobilidade de portadores com a temperatura, um modelo onde pequenas ilhas condutoras (estados localizados) distribuídas randomicamente dentro do gap do material e separadas por barreiras isolantes é utilizado. Essas barreiras podem ser de diferentes tipos, como defeitos na conjugação ou segmentos desdopados na cadeia. O transporte de carga através do material será então limitado pelo fato de que os portadores terão que tunelar através dessas barreiras. Em polímeros conjugados o transporte de elétrons entre estados delocalizados é feito através do *tunelamento quântico assistido por fônons*, conhecido por “Hopping” [22]. A figura 1.7 mostra um diagrama esquemático de

uma estrutura de bandas com os estados localizados no *gap*, distribuídos em espaço e energia. O nível de energia de Fermi se encontra no centro do *gap*; os estados abaixo deste nível estão ocupados e os estados acima deste nível estão vazios.

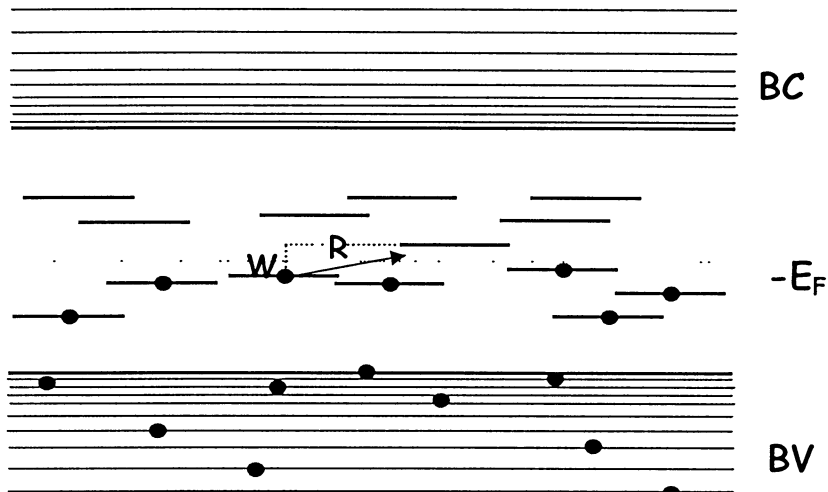


Figura 1.7. Esquema do diagrama de energia em um sólido desordenado para demonstrar a condutividade por hopping. BC: banda de condução, BV: banda de valência, E_F : energia de Fermi, W : distância energética de estados, R : distância entre estados. Figura retirada da referência [22]

A dependência da condutividade com a temperatura, pode ser explicada pela teoria VRH⁴ [23], onde se assume que a localização dos estados é fraca permitindo que elétrons “saltem” para um nível de menor energia, mesmo que a distância espacial entre esses sítios não seja a mais próxima. O termo de alcance variável descreve esta flexibilidade para encontrar um sítio apropriado. Quando a temperatura aumenta, o número de estados disponíveis aumenta e a distância média de hopping diminui, resultando em uma condutividade maior. Para um sistema com dimensão “d”, a condutividade pode ser escrita como:

⁴ VRH: do inglês Variable Range Hopping

$$\sigma = \sigma_0(T) \exp \left(-\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{1+d}} \quad (1.2.1)$$

Onde $\sigma_0(T)$ varia mais lentamente que um fator exponencial, e a temperatura característica T_0 está relacionada com a densidade de estados $N(E_f)$ e com o inverso do comprimento de localização no nível de Fermi.

1.3 Fullerenos

Em 1985, Kroto et al. [24] foram os primeiros a relatar a existência da molécula buckminsterfullerene C_{60} (Figura 1.8(a)), e as especulações teóricas em torno de moléculas de carbono durante os últimos 36 anos foram finalmente verificadas. Desde então essa molécula tem atraído cada vez mais atenção de cientistas teóricos e experimentais. Alguns químicos começaram a focar suas pesquisas na química dessas moléculas, mas somente depois de 1990 *Krättschmer et al* descreveram um método para preparar quantidades macroscópicas de C_{60} [25].

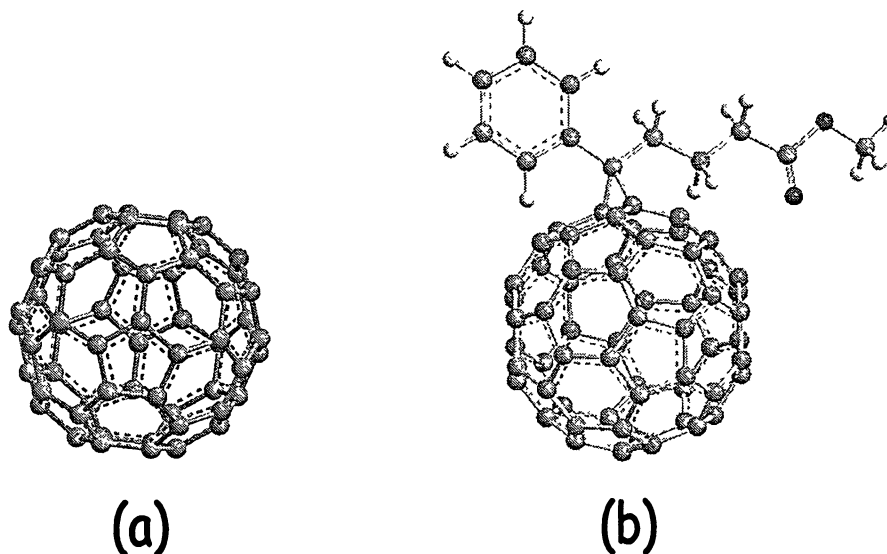


Figura 1.8. Estruturas moleculares. (a) C_{60} ; (b) PCBM⁵.

⁵ PCBM: do inglês methanofullerene [6,6]-phenyl C_{61} -butyric acid methyl ester

Uma molécula de C_{60} é composta de 20 hexágonos e 12 pentágonos e lembra uma bola de futebol e o diâmetro dessa bola é aproximadamente 10 Å. Em compostos de carbono a concentração de elétrons é grande, pois existe um elétron- π por átomo de carbono. Em outras palavras, existem 60 elétrons π em uma molécula de C_{60} de 10 Å de diâmetro.[22]

A preparação de fulerenos contendo materiais poliméricos é notável por muitas razões. Quando uma pequena quantidade de C_{60} é introduzida em um sistema polimérico, muitas propriedades dos polímeros são realçadas, como fotocondutividade [26], propriedades mecânicas [27], propriedades ópticas [28] etc. Outro fator importante é superar os inconvenientes do C_{60} para aplicações em larga escala, devido a sua insolubilidade em grande parte de solventes e sua tendência em se agregar [29]. Esses problemas podem ser superados com modificações dos fulerenos com cadeias poliméricas [30-32] , tornando as propriedade elétricas, magnéticas, mecânicas e ópticas interessantes. A molécula metanofulereño éster metílico do ácido 6,6-fenil-C61 butírico PCBM, 1.8 (b), é um dos exemplos bastante aplicados em dispositivos fotovoltaicos. Além de apresentar solubilidade em vários solventes, facilitando sua utilização, muitos trabalhos têm apresentado resultados promissores na área de dispositivos fotovoltaicos [33-37]

1.4 Dispositivos Fotovoltaicos

Basicamente um dispositivo fotovoltaico converte luz em sinal elétrico. Os dispositivos fotovoltaicos são divididos em duas classes dependendo da aplicação tecnológica, os detectores de luz (fotodiodos e fotocondutores) e os conversores de energia luminosa em energia elétrica (células solares) [38].

Existem vários fenômenos que possibilitam a fabricação de um fotovoltaico. O primeiro a ter importância tecnológica foi o *efeito fotoelétrico*, descoberto no final do século XIX. Ele é a base da operação das tradicionais células fotoelétricas,

feitas de um bulbo a vácuo contendo um fotocatodo e um ânodo, aos quais é aplicada uma tensão externa (positivo no ânodo). Assim como ocorreu na eletrônica, o desenvolvimento dos fotodetectores e dos fotoemissores de semicondutor possibilitou a substituição das válvulas e das lâmpadas a vácuo e deu um enorme impulso à opto-eletrônica [39].

A principal diferença entre um dispositivo fotovoltaico convencional e um dispositivo fotovoltaico orgânico é o material da camada fotossensível. Nos orgânicos, geralmente são utilizados polímeros conjugados, como descrito na seção 1.2, ao invés de semicondutores inorgânicos. Algumas vantagens dos materiais orgânicos em relação aos inorgânicos são: baixo custo, fácil processabilidade, produção de grandes áreas ativas, e propriedades mecânicas, que permitem construir dispositivos flexíveis.

A descoberta do efeito fotovoltaico normalmente é atribuída a Becquerel, que detetou a corrente elétrica quando eletrodos de platina cobertos com brometo de prata ou cloreto de prata foram iluminados em solução aquosa (estritamente falando, este é um efeito foto-eletroquímico) [40]. Smith e Adams fizeram os primeiros relatórios em fotocondutividade, em 1873 e 1896, respectivamente, trabalhando com o selênio [41]. Antraceno foi o primeiro composto orgânico, no qual a fotocondutividade foi observada por Pochettino [42] em 1906 e por Volmer em 1913 [43]. No final dos anos 50 e 60, o potencial de uso de materiais orgânicos como fotorreceptores em sistemas de imagem foi reconhecido [44]. O interesse científico, assim como a possibilidade de comercialização, levou ao aumento das pesquisas em fotocondutividade. No início dos anos 60, foi descoberto que muitos corantes, como azul de metileno, possuíam propriedades semicondutoras [45]. Mais tarde, estes corantes foram os primeiros materiais orgânicos a exibirem efeito fotovoltaico [46]. O efeito foi observado em várias moléculas biológicas importantes como carotenos, clorofilas e outras porfirinas, assim como em algumas estruturas de ftalocianinas. [47].

1.4.1 Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos - Princípio de Operação

O dispositivo fotovoltaico mais simples é composto por uma única camada semicondutora orgânica disposta entre dois eletrodos com diferentes funções trabalho (dispositivo monocamada), como mostrado na figura 1.9. Um desses eletrodos deve ser transparente para permitir a entrada de luz nos dispositivos, os mais utilizados são FTO⁶ [48], ITO⁷ [10] e TO⁸ [5]. O segundo eletrodo geralmente é de alumínio (metais como cálcio, ouro e magnésio também podem ser utilizados).

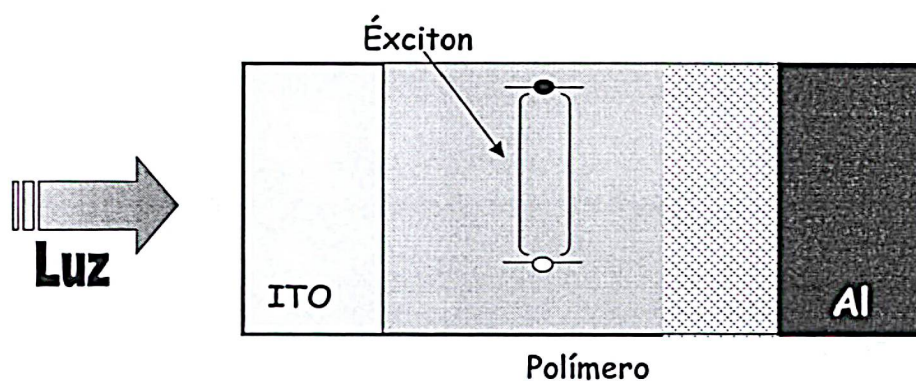


Figura 1.9. Seção transversal de um dispositivo ITO/Polímero/Al, mostrando a região ativa (área tracejada) do polímero. Figura retirada da referência [38].

Para o funcionamento de um dispositivo fotovoltaico, é necessário que o material absorva fótons com energia maior ou igual ao gap do material, com isso elétrons são promovidos do nível de energia do orbital mais alto ocupado (HOMO) para o nível do orbital mais baixo desocupado (LUMO). Assim, a “falta de um elétron” (ou buraco) no nível HOMO e o elétron do nível LUMO formam um par de portadores de carga ligados pela atração de Coulomb, também chamado *éxciton*. Na formação da corrente elétrica, esses éxcitons devem ser dissociados na forma

⁶ FTO: do inglês Tin Oxide doped with Fluorine, óxido de estanho dopado flúor.

⁷ ITO: do inglês Indium Tin Oxide, óxido de índio estanho.

⁸ TO: do inglês Tin Oxide, óxido de estanho.

de cargas livres para serem coletadas pelos eletrodos (figura 1.10). A dissociação do éxciton é um processo que ocorre em regiões de alto campo elétrico, que normalmente são encontradas próximo da interface polímero/metal ou na presença de moléculas de oxigênio atuando como armadilha para elétrons [49]. Após a geração de portadores de cargas, o excesso de energia dos portadores (no caso os fótons com energias maiores que a banda de gap) será dissipada por interações com a rede (fonôns) [50].

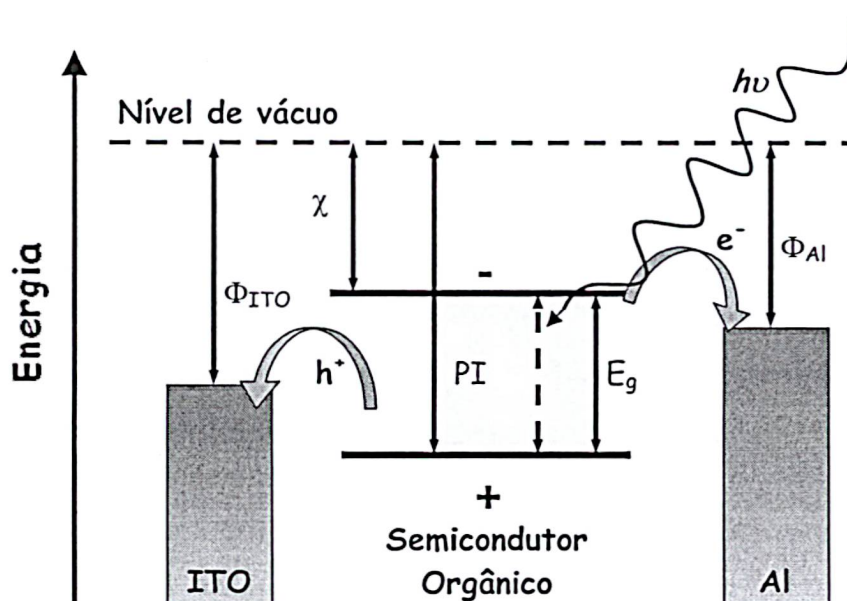


Figura 1.10. Diagrama de níveis de energia para um dispositivo fotovoltaico orgânico. Sob radiação, um elétron (e^-) é promovido ao nível LUMO deixando um buraco (h^+) no nível HOMO (criação do éxciton). Elétrons são coletados pelo cátodo e buracos pelo ânodo. Φ_{ITO} / Φ_{Al} : funções trabalho do ânodo (ITO) e cátodo (Al) respectivamente, χ : eletroafinidade, PI : potencial de ionização, E_g : energia do gap. [47]

Embora os polímeros conjugados apresentem alto coeficiente de absorção ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$) somente uma pequena fração da luz absorvida contribui para a fotocorrente, basicamente nas regiões onde os éxcitons são criados e podem

difundir até o eletrodo metálico. O tamanho dessa zona próxima à interface é dado pelo comprimento de difusão do éxciton e é chamado de “região ativa” do dispositivo (parte hachurada da figura 1.9).

O comprimento de difusão do éxciton em polímeros conjugados é muito pequeno, da ordem de 10 nm [38], sendo assim, a espessura da camada polimérica deve ser da ordem de dezenas de nanômetros. Dispositivos espessos têm sua eficiência comprometida pelo transporte de cargas, devido à alta resistência da camada e ao efeito filtro, que é a absorção de luz dentro da camada polimérica fora da região onde a maioria dos éxcitons é formada [38].

1.4.2 Dispositivos Bicamadas

Dispositivos monocamadas não são muito eficientes, pois a dissociação dos éxcitons não ocorre muito facilmente. Um conceito muito utilizado em dispositivos fotovoltaicos para contornar os problemas das baixas eficiências é o da *heterojunção*. A idéia é utilizar dois materiais com diferentes valores de afinidade eletrônica e potencial de ionização como camada fotossensível. Isso favorece a dissociação do éxciton: o elétron será aceito pelo material com maior eletroafinidade e o buraco pelo material com menor potencial de ionização.

Na figura 1.11, é ilustrado o conceito da *heterojunção*. A molécula doadora é excitada (seta para cima) e o elétron é promovido do HOMO para o LUMO deixando um buraco para trás. O elétron e o buraco podem recombinar (seta para baixo) produzindo luminescência, ou eles podem se dissociar. Se o LUMO do aceitador é suficientemente menor que o LUMO do doador, o elétron excitado relaxa no LUMO do aceitador e neste caminho separa-se do buraco. De fato, a separação de cargas é muito mais eficiente na interface doador/aceitador do que na interface com o eletrodo dos dispositivos monocamadas.

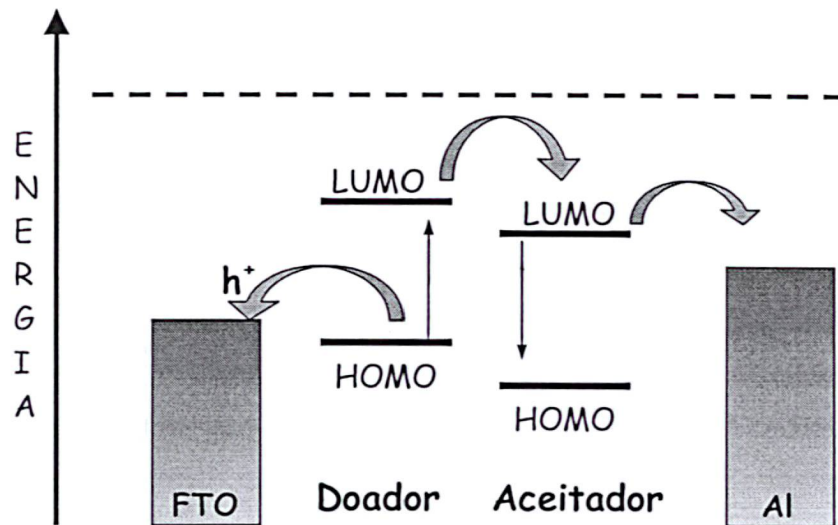


Figura 1.11. Dissociação do éxciton na interface doador-aceitador. O elétron vai para a camada aceitadora enquanto que os buracos ficam na camada doadora [47].

Um dos materiais mais utilizados como camada aceitadora em um dispositivo formado por uma heterojunção é a molécula de C_{60} [24,51]. Essa molécula tem um alto valor de eletroafinidade e possui uma condutância elétrica satisfatória (10^{-4} Scm^{-1}). Foi encontrado que a transferência de elétrons de polímeros conjugados para o C_{60} ocorre na ordem de picosegundo [52], enquanto que a recombinação radioativa é da ordem de nanosegundos [52]. Além disso, é capaz de “aceitar” 6 elétrons de uma só vez. Tudo isso faz dos fulerenos ótimos componentes em dispositivos fotovoltaicos. O primeiro estudo de um dispositivo polímero/ C_{60} é de Sariciftci e colaboradores em 1993 [53], desde então, muitos dispositivos polímeros/fulerenos têm apresentando bons valores de eficiência.

1.4.3 Caracterização dos Dispositivos

Quando se compara e caracteriza-se um dispositivo fotovoltaico, alguns parâmetros são importantes para determinar seu desempenho. A partir do

espectro dinâmico, ou resposta espectral, e das curvas característica densidade de corrente versus tensão (J - V) algumas quantidades como eficiência quântica externa ($IPCE\%$), tensão de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), fator de preenchimento e conversão de potência (η) são determinadas.

Eficiência quântica externa ($IPCE\%$)⁹

A resposta espectral, ou espectro dinâmico, é obtido pela medida da resposta elétrica do dispositivo sob iluminação monocromática em vários comprimentos de onda, sem tensão aplicada. É a medida da densidade de fotocorrente de curto circuito (J_{sc}). A razão entre a fotocorrente medida e a intensidade de luz monocromática que incide na amostra é dada pela eficiência quântica externa $IPCE$.

O $IPCE$ é dado por

$$IPCE(\%) = 1240 \frac{J_{sc}}{I_0 \lambda} \quad (1.4.2)$$

onde J_{sc} é a densidade de corrente dada em $\mu A/cm^2$, λ é o comprimento de onda em nm, I_0 a intensidade de luz incidente em W/m^2 e 1240 é o fator de conversão de energia em comprimento de onda [38].

Tensão de circuito aberto (V_{oc}) e Corrente de Curto Circuito (I_{sc})

Quando os materiais (polímero, molécula e eletrodo) são colocados em contato, existe um balanceamento de cargas entre os materiais de diferentes funções trabalho até que se atinja o equilíbrio [54]. Nesta situação, existe um nivelamento da energia de Fermi dos eletrodos e um campo elétrico é criado no interior do dispositivo (figura 1.12). Em um dispositivo sob iluminação, depois da

⁹ $IPCE$: do inglês Incident Photon Converted in Electron Efficiency, , eficiência de conversão de fótons incidentes em elétrons.

dissociação dos éxcitons, as cargas são transportadas aos eletrodos seguindo o campo interno que irá aumentar a energia (potencial químico) do eletrodo de menor função trabalho (Al) e diminuir a energia de Fermi do eletrodo de maior função trabalho (ITO), quase atingindo a condição de banda plana, criando uma diferença de potencial chamada “tensão de circuito aberto” (V_{OC})¹⁰ (figura 1.12). A tensão de circuito aberto (V_{OC}) pode ser obtida da característica J - V de um dispositivo sob iluminação quando a corrente é zero.

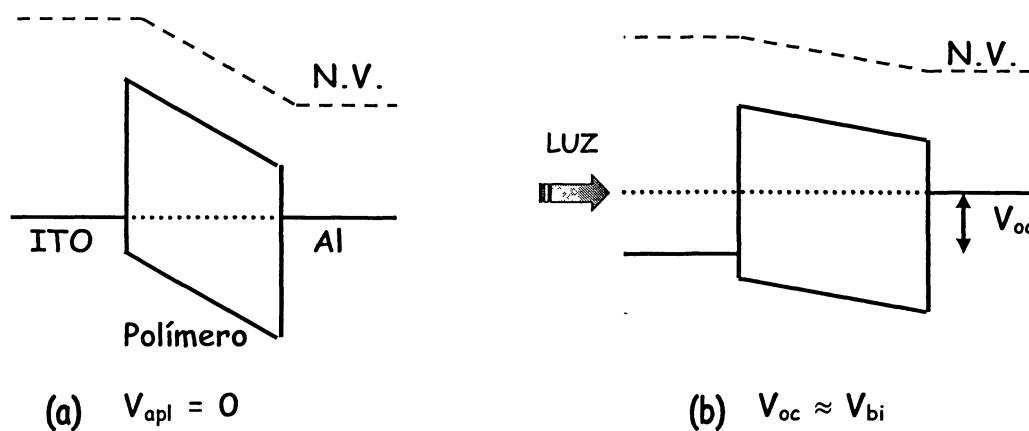


Figura 1.12. Diagrama esquemático que mostra um dispositivo fotovoltaico ITO/Polímero/Al no escuro com o alinhamento dos níveis de Fermi (a) e sob iluminação, (b) a tensão de circuito aberto é aproximadamente o valor do potencial de built-in em temperatura ambiente. N.V.: nível de vácuo.

Em baixas temperaturas, a iluminação poderá trazer a condição de banda plana e a tensão de circuito aberto será igual ao potencial de *built in* (V_{bi}). Este potencial é definido como a diferença de função trabalho entre os eletrodos. Em temperatura ambiente, a condição de banda plana não é totalmente atingida e uma pequena correção deve ser adicionada ao V_{OC} para obter o V_{bi} . [55].

A densidade de corrente de curto circuito é (J_{SC})¹¹ é o valor de fotocorrente sem tensão aplicada. Essa quantidade é resultado do campo interno criado pelos eletrodos e das propriedades de transporte do material.

¹⁰ V_{OC} : “OC” do inglês open circuit, circuito aberto.

¹¹ J_{SC} : “SC” do inglês short circuit., curto circuito

Curvas Características J-V

A curva característica de densidade de corrente versus tensão aplicada (J - V) fornece a resposta elétrica de cada dispositivo fotovoltaico. A figura 1.13 mostra uma curva característica para um dispositivo no escuro e sob iluminação. Nessa mesma figura estão representados a tensão de circuito aberto V_{OC} e a densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}) para a curva sob iluminação. A curva no escuro apresenta um comportamento “retificador”. Essa característica é obtida devido a assimetria da função trabalho dos eletrodos, e é a razão pela qual os elétrons fluem mais favoravelmente do eletrodo de baixa função trabalho (Al) para o de alta função trabalho (ITO), sendo esse o sentido da tensão direta [47]. Com o diagrama de bandas simplificado pode-se explicar esse fenômeno.

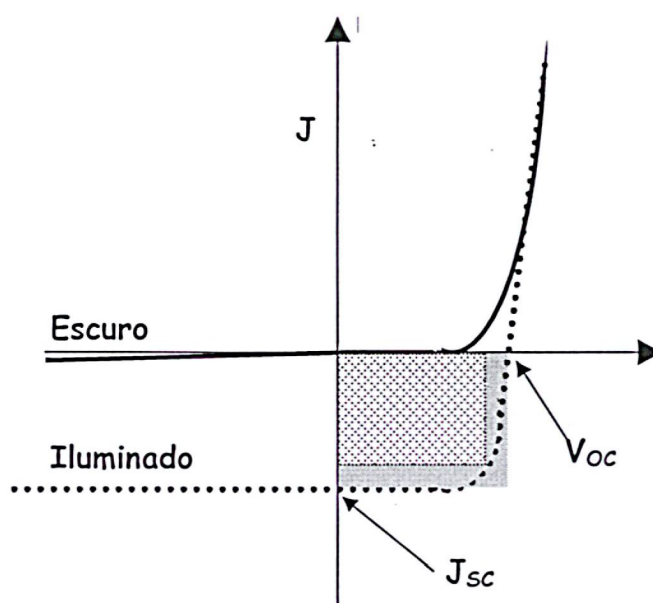


Figura 1.13. Curva característica J-V de um dispositivo fotovoltaico orgânico no escuro e sob iluminação, mostrando corrente de curto circuito e tensão de circuito aberto. Sob iluminação, a curva é baixada pela corrente de curto circuito [38].

A figura 1.14 representa os níveis de energia para os materiais (ITO e Al como eletrodos e um polímero semiconductor como camada fotossensível), antes do contato (a), em tensão reversa aplicada (b), quando a tensão aplicada é igual ao potencial de *built-in* (c) e quando a tensão aplicada é maior que o potencial de *built-in* (d).

Sob tensão reversa aplicada (correspondente ao terceiro quadrante da figura 1.13), o ITO é polarizado negativamente e o alumínio, positivamente. Dessa maneira, as alturas de barreira para injeção de elétrons pelo ITO e a injeção de buracos pelo alumínio são altas o suficiente para impedirem a geração de corrente elétrica no dispositivo (figura 1.14 (b)).

À medida que se aplica tensão direta ao dispositivo (ITO polarizado positivamente e Al negativamente), ocorrerá a situação onde o potencial aplicado irá igualar-se ao potencial de *built-in* e a condição de banda volta a ser plana, como representado em 1.14 (c).

Após este valor, com o aumento da polarização positiva do ITO e negativa do alumínio ($V_{apl} \gg V_{bi}$), aparece uma corrente elétrica que é favorecida pela injeção de buracos do ITO para o nível HOMO do polímero, figura 1.14 (d).

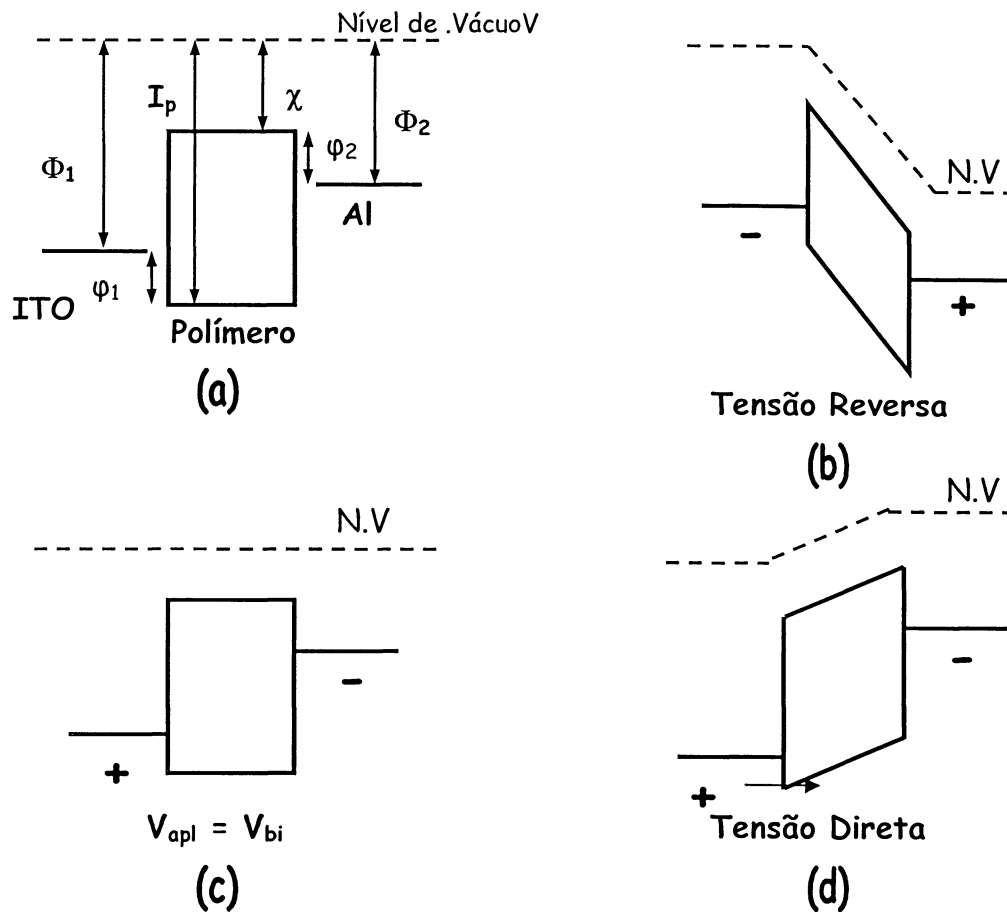


Figura 1.14. Diagrama de bandas simplificado para um dispositivo onde os eletrodos são o ITO e o alumínio e a camada ativa composta por um polímero semiconductor. (a) materiais antes do contato; (b) em tensão reversa aplicada, diodo retificador; (c) tensão direta aplicada igual ao potencial de built-in; (d) com o aumento da polarização, surge a corrente elétrica em tensão direta. Φ_1 / Φ_2 : função trabalho dos eletrodos, I_p : potencial de ionização e χ : afinidade eletrônica do polímero, ϕ_1 / ϕ_2 : alturas de barreira para injeção de buracos e elétrons respectivamente [54].

A criação de portadores de carga pela absorção de luz gera uma corrente elétrica em tensão reversa aplicada (figura 1.13). Com a criação dos éxcitons pela absorção de luz e posterior dissociação, o campo elétrico interno à camada

fotossensível irá favorecer o transporte de cargas aos eletrodos gerando a fotocorrente (figura 1.15).

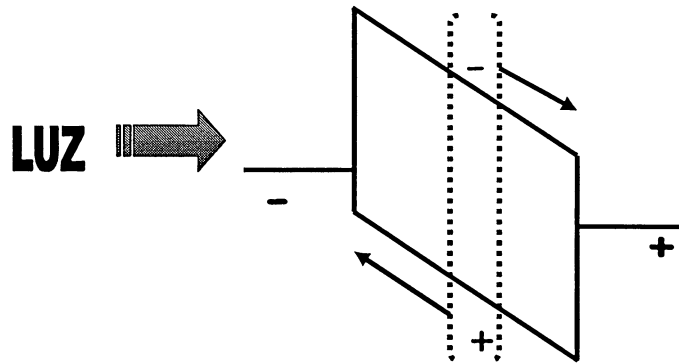


Figura 1.15. Diagrama simplificado que mostra a geração da fotocorrente sob iluminação e em tensão reversa aplicada.

Fator de Preenchimento (FF) e Conversão de Potência (η)

O fator de preenchimento FF é a quantidade máxima de energia elétrica extraída da célula, ou seja, é a razão entre a potência máxima fornecida pelo dispositivo e a potência nominal do mesmo. Na figura 1.13, o fator de preenchimento é dado pela razão entre as áreas do retângulo hachurada (potência máxima que a célula fornece) pela área do retângulo cinza (potência nominal). A expressão para o FF é dada por:

$$FF = \frac{(JV)_{\max}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (1.4.3)$$

Onde J e V são os valores de densidade de corrente e tensão que maximizam o produto.

Dependendo da aplicação de um dispositivo fotovoltaico, principalmente células solares, um dos interesses é a potência elétrica extraída, chamada de

eficiência de conversão de potência (η), que é a razão entre a potência elétrica máxima gerada pela célula (P) pela potência de luz incidente (P_{in}). Para obter essa eficiência é necessário que os dispositivos apresentem valores razoáveis de V_{oc} e J_{sc} . Para o cálculo da eficiência de conversão de potência tem-se:

$$\eta = \frac{P}{P_{in}} = \frac{(JV)_{max}}{I_0} \quad (1.4.4)$$

Onde I_0 é a intensidade de luz incidente no dispositivo. Em termos do fator de preenchimento a expressão para o cálculo de η fica:

$$\eta = FF \frac{J_{sc} V_{oc}}{I_0} \quad (1.4.5)$$

1.5 Corrente limitada por Carga Espacial

A corrente limitada por carga espacial (SCLC)¹² é encontrada quando um dos eletrodos fornece mais carga do que o semicondutor pode transportar e o contato de saída (segundo eletrodo) não injeta suficientemente portadores de cargas opostas para compensar a carga espacial interna. Frequentemente é o caso de diodos de polímeros conjugados devido a sua baixa mobilidade [56,57]. No caso de dispositivos orgânicos, quando o eletrodo forma uma baixa barreira de potencial (< 0.3 eV) [58] com o material semicondutor e garante injeção suficiente de carga para alcançar corrente limitada por carga espacial em altos campos elétricos, o eletrodo é considerado “ôhmico”.

Em um semicondutor livre de armadilhas (defeitos estruturais, impurezas) o transporte de cargas é descrito pela mobilidade (μ) que é média da velocidade de fluxo do portador por unidade de campo interno. Em baixas tensões onde o equilíbrio da densidade de cargas é maior do que a densidade de cargas injetadas,

¹² SCLC: do inglês Space Charge Limited Current, corrente limitada por carga espacial.

regime ôhmico, a densidade de corrente depende linearmente do campo aplicado e é dado por:

$$J = qn_0\mu \frac{V}{L} \quad (1.5.1)$$

onde n_0 é a densidade de portadores no equilíbrio, L é a espessura do polímero, q é a carga eletrônica e μ é a mobilidade. Em altas tensões a corrente torna-se quadraticamente dependente com a tensão aplicada. A lei de Mott-Gurney fornece a densidade de corrente limitada por carga espacial (SCLC) sem armadilhas [59]

$$J = \frac{9}{8} q\varepsilon_0\varepsilon\mu \frac{V^2}{L^3} \quad (1.5.2)$$

onde q é o portador de carga, ε é a constante dielétrica do polímero, e ε_0 é a permissividade do vácuo.

Se as armadilhas estão presentes na camada semicondutora a densidade de corrente aumenta abruptamente até um certo valor crítico de tensão. A mobilidade nesse caso passa então a ser descrita pela mobilidade efetiva:

$$\mu_e = \mu \frac{n}{n + n_t} \quad (1.5.3)$$

onde n e n_t são as densidades de cargas livres e “armadilhadas”, respectivamente. A SCLC neste caso pode ser escrita com a mobilidade efetiva,

$$J = \frac{9}{8} q\varepsilon_0\varepsilon\mu_e \frac{V^2}{L^3} \quad (1.5.4)$$

Esse comportamento quadrático de J (densidade de corrente) por V (tensão) foi encontrado em dispositivos bicamadas P3HT/C₆₀ como será visto na seção 3.1 .

1.6 Modelo elétrico bicamadas

Para o entendimento das propriedades elétricas dos dispositivos baseados no sistema P3HT/C₆₀, o trabalho baseou-se no modelo apresentado por *M. Koehler et. al.* [60]. Esse modelo foi utilizado para descrever o comportamento elétrico de dispositivos PEOPT¹³/C₆₀ utilizados na fabricação de fotodiodos. A aplicação do modelo aos dados experimentais (do artigo), demonstrou que o transporte de carga nesses dispositivos, sob tensão direta, é limitado por carga espacial e também que as mobilidades efetivas de buracos e elétrons são dependentes da espessura das camadas.

Esse modelo ajusta a lei de Mott-Gurney, que é aplicada em dispositivos monocamadas, para ser utilizada em dispositivos bicamadas polímero/C₆₀. Com o modelo, é possível determinar o valor da densidade de corrente em cada camada do dispositivo e também como a tensão varia com a espessura de cada camada.

Em geral, descrições numéricas e analíticas para injeção bipolar em dispositivos orgânicos são complexas [60]. Para o sistema polímero/C₆₀, entretanto, um modelo simples recentemente usado para estudar eletroluminescência em diodos orgânicos em bicamadas [61] pode explicar parte dos resultados experimentais. Para desenvolvimento do modelo, as principais considerações e hipóteses para simplificar a análise teórica são:

- (i) A mobilidade de elétrons (buracos) é muito baixa quando comparada com a mobilidade de buracos (elétrons) na camada de polímero (C₆₀);
- (ii) as mobilidades intrínsecas de buracos μ_p (na camada de polímero) e a de elétrons μ_n (na camada de C₆₀) são fracamente dependentes com o campo elétrico, então por simplicidade, assume-se que eles são independentes de E;
- (iii) o transporte de portadores de cargas para ambos os materiais são limitados por carga espacial;
- (iv) ambos os contatos com o polímero e o C₆₀ são ôhmicos;

¹³ PEOPT: poli(3-(4'-(1",4"),7"-trioxaocetil)fenil)tiofeno

(v) o polímero e o fulereno têm diferentes valores de eletroafinidades em ordem de promover a dissociação de éxcitons.

A barreira de interface do polímero/C₆₀ é considerada alta o suficiente para prevenir a passagem de elétrons e buracos através dela, formando alta densidade de carga em cada camada com uma fina zona de recombinação próxima a interface [61,62], onde a eficiência de recombinação é máxima. Por fim, pode-se considerar que todos os portadores de cargas recombinam-se na interface PEOPT/C₆₀ resultando em uma densidade de corrente monopolar de buracos dentro da camada de polímero e elétrons dentro da camada de C₆₀, como discutido em [61].

Baseando-se nas suposições acima, escreve-se a densidade de corrente e a equação de Poisson para a região do polímero (C₆₀) respectivamente como em [61]

$$J_{p(n)} = \mu_{p(n)} \rho_{p(n)}(x) E(x) \quad (1.6.1)$$

$$dE(x)/dx = \pm \rho_{p(n)}(x) / \epsilon_{p(n)} \quad (1.6.2)$$

Onde $\rho_{p(n)}$ é a densidade de carga espacial de buracos (elétrons) e E é o campo elétrico aplicado, $\mu_{p(n)}$ a mobilidade de portadores positivos (negativos) e ϵ a constante dielétrica do vácuo vezes a constante dielétrica para polímeros e C₆₀. O ânodo e o cátodo são localizados em $x = 0$ e $x = L = L_p + L_n$ respectivamente, onde a espessura de PEOPT (C₆₀) é L_p (L_n) e $J_p = J_n = J$. Da condição (iv) tem-se que $E(0) = E(L) = 0$.

Para V sendo a tensão total através do dispositivo, então

$$\int_0^L E(x) dx = V - V_{bi} \quad (1.6.3)$$

onde V_b é o potencial de *built-in*.

Obtêm-se os campos elétricos na região do PEOPT e de C₆₀ introduzindo a corrente na equação de Poisson e usando as condições de fronteira para E . Então,

pela integração da expressão correspondente para $E(x)$ nas regiões de PEOPT e de C₆₀ têm-se:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_p \mu_p \frac{V_p^2}{L_p^3} \quad (1.6.4)$$

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_n \mu_n \frac{V_n^2}{L_n^3} \quad (1.6.5)$$

com $V_{p(n)}$ é a queda de potencial nas camadas de PEOPT (C₆₀). Desde que

$$V_p + V_n = V - V_{bi} \quad (1.6.6)$$

Finalmente, encontra-se que as características JxV nas regiões do PEOPT(C₆₀) são:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_{p(n)} \mu_{p(n),eff} \frac{(V - V_{bi})^2}{L_{p(n)}^3} \quad (1.6.7)$$

onde

$$\mu_{p,eff} = \frac{\mu_p}{(1 + \gamma)^2} \quad (1.6.8)$$

e

$$\mu_{n,eff} = \frac{\mu_n \gamma^2}{(1 + \gamma)^2} \quad (1.6.9)$$

com

$$\gamma = \sqrt{\frac{\epsilon_p \mu_p L_n^3}{(\epsilon_n \mu_n L_p^3)}} \quad (1.6.10)$$

Da equação 1.6.7 tem-se uma lei “Mott-Gurney” em cada região do material, onde V é a tensão aplicada através de todo o dispositivo. O fluxo de corrente limitado por carga espacial nas regiões do polímero e do C_{60} induz uma dependência efetiva da mobilidade de portadores de carga com a espessura em cada camada do dispositivo.

A partir das expressões para as μ_{eff} s tem-se que nas camadas de polímero (C_{60}), para um valor fixo de $(V-V_{bi})^2/L_p^2(L_n^2)$, a quantidade $JxL_p(L_n)$ aumenta com L_n diminuindo (aumentando). Isto pode ser observado para os dispositivos mostrados na figura 1.16 e para o dispositivo com $L_n = 31$ nm na figura 1.17 quando comparado com os outros dois.

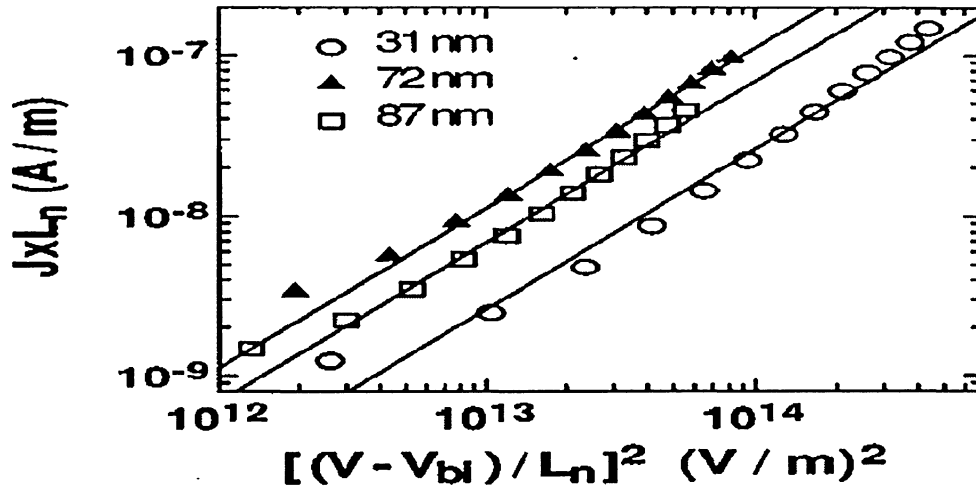


Figura 1.16. Curva log-log dos dados experimentais de densidade de corrente vezes a espessura da camada de C_{60} versus o quadrado da tensão que atravessa o dispositivo dividido pela espessura do C_{60} para três diferentes valores da camada de C_{60} . Todos os ajustes lineares possuem coeficiente angular igual a um, o que caracteriza a lei de Mott-Gurney. Figura retirada da referência [60].

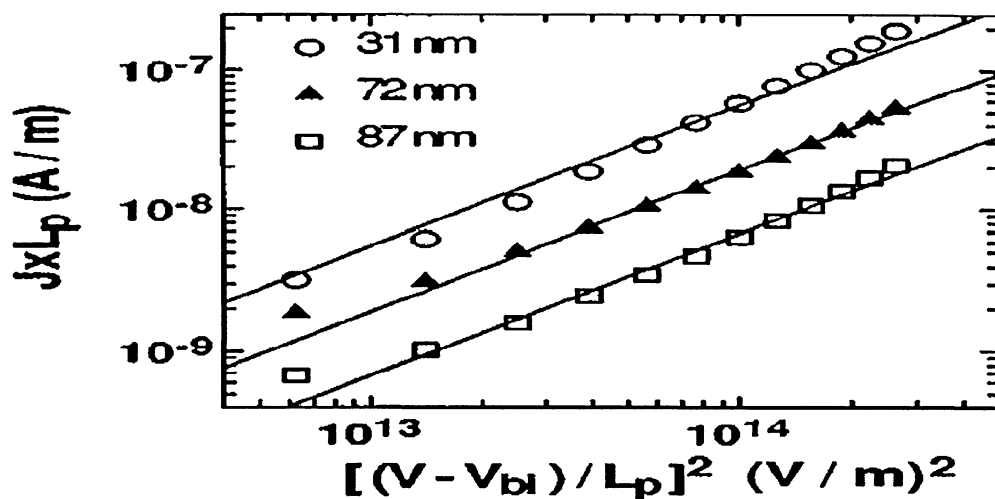


Figura 1.17. O mesmo que na figura 1.16, mas aqui a densidade de corrente foi multiplicada e a tensão dividida pela espessura da camada polimérica de 40 nm. Figura retirada da referência [60]

Esse modelo assume que os parâmetros μ'_s e ε'_s são constantes tendo os mesmos valores em todas as amostras.

A razão entre as mobilidades efetivas é dada por:

$$\frac{\mu_{n,eff}}{\mu_{p,eff}} = \frac{\varepsilon_p L_n^3}{\varepsilon_n L_p^3} \quad (1.6.11)$$

independentemente das mobilidades intrínsecas de buracos no PEOPT ou elétrons no C₆₀. Em um gráfico na forma log-log dessa razão versus a espessura do C₆₀, deve-se encontrar um coeficiente angular igual a três. A figura 1.18 mostra essa curva confirmando essa teoria.

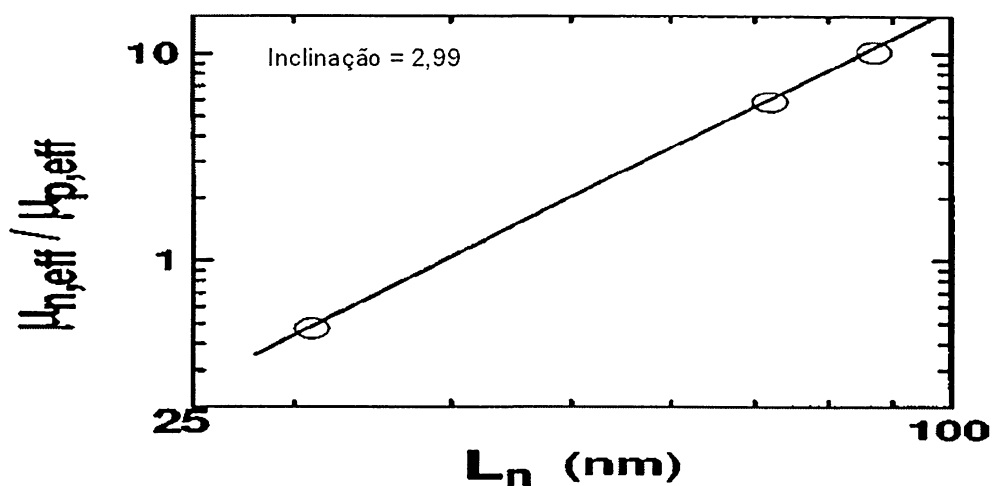


Figura 1.18. Razão experimental entre as mobilidades efetivas de elétrons e buracos nas camadas de polímero e C_{60} na forma log-log para três diferentes valores da espessura de C_{60} . A linha representa o ajuste linear com coeficiente angular igual a 2.99. Figura retirada da referência [60]

A aplicação desse modelo aos dados experimentais do artigo [60], demonstram que o transporte de carga desses dispositivos, sobre tensão direta aplicada, é limitado por carga espacial e também que as mobilidades efetivas de buracos e elétrons são dependentes com a espessura das camadas.

1.7 Modelo Óptico

Dispositivos fotovoltaicos baseados na heterojunção polímero/ C_{60} (figura 1.19) têm sido extensivamente estudados [63]. Nesses sistemas os éxcitons fotogerados na camada polimérica são dissociados na interface polímero/ C_{60} . Esses dispositivos têm apresentado eficiência de conversão bem superior aos dispositivos monocamadas.

Um fator importante que deve ser considerado é a distribuição do campo opto-elétrico dentro do dispositivo devido ao eletrodo metálico. O eletrodo atua como um espelho que ajusta as condições de contorno para o campo óptico com um nó, onde é necessário maximizar a intensidade de luz para obter uma fotocorrente máxima. A linha pontilhada na figura 1.19 exemplifica um campo opto-elétrico hipotético distribuído dentro de um dispositivo ITO/polímero/C₆₀/Al.

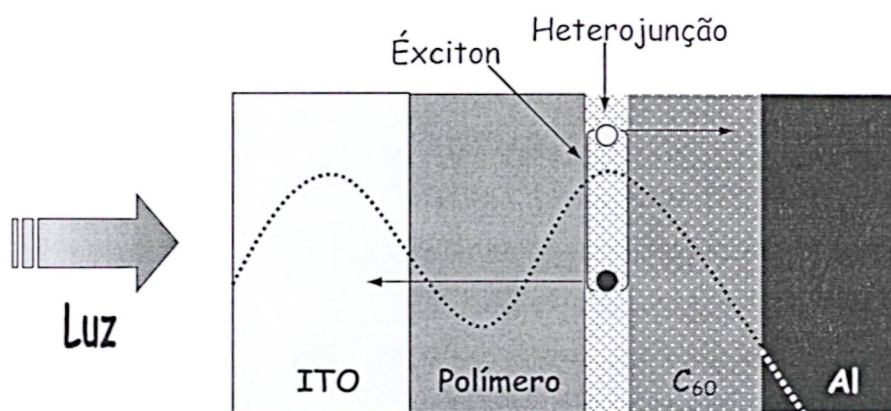


Figura 1.19. Esquema de um dispositivo baseado na heterojunção polímero/C₆₀. A linha pontilhada é uma distribuição hipotética do campo opto-elétrico dentro do dispositivo com dissociação do éxciton na interface polímero/C₆₀.

À medida que o número de camadas aumenta no dispositivo, um aspecto importante a considerar é a reflexão da luz nas interfaces devido à diferença no valor do índice de refração complexo ($\tilde{n} = n + ik$) de cada material incluso nesses dispositivos multicamadas. Escolhendo materiais apropriados para atuar como eletrodos e também escolhendo cuidadosamente as espessuras de todas as camadas, pode-se otimizar o campo óptico na interface ativa e então melhorar a concentração de éxcitons dentro de uma fina camada comparada ao comprimento de difusão do éxciton.

Entretanto quando um polímero é utilizado como camada intermediária alguns aspectos devem ser levados em conta. Camadas muito espessas

comprometem a fotogeração de cargas devido ao efeito de filtro, ou seja, a absorção de luz fora da região onde a maioria dos éxcitons é formada. Além disso, o transporte das cargas fotogeradas até os eletrodos é prejudicado.

Para a otimização das espessuras das camadas em dispositivos fotovoltaicos, um estudo teórico foi desenvolvido por L.S.Roman e colaboradores [64] em que utilizaram dispositivos compostos de cinco camadas. Os eletrodos utilizados foram alumínio e PEDOT:PSS/ITO e como camadas ativas o polímero poli(3-(4'-(1",4"),7"-trioxaoctil)fenil)tiofeno (PEOPT) e a molécula de C₆₀.

A fim de maximizar a energia do campo opto-elétrico na interface polímero/C₆₀, o quadrado do campo elétrico normalizado $|E|^2$ foi calculado dentro do dispositivo. Nestes cálculos foi utilizado o formalismo matricial descrito na literatura [65] e modificado para o cálculo do campo elétrico interno. Considerou-se que o dispositivo consiste de camadas homogêneas e isotrópicas descritas por suas funções ópticas complexas ($\vec{n} = n + ik$).

Na figura 1.20 é mostrada a distribuição calculada para o quadrado do campo opto-elétrico normalizado versus a espessura da camada de C₆₀, na interface PEOPT/ C₆₀ com incidência de luz monocromática de 460 nm através do ITO para duas espessuras diferentes da camada de PEOPT. Nesta interface o valor de $|E|^2$ mostra uma variação periódica com a espessura da camada de C₆₀ apresentando um máximo em torno de 32 nm para a camada de C₆₀ em ambas as espessuras para a camada polimérica. Porém, o valor absoluto do campo opto-elétrico na interface PEOPT/ C₆₀ é menor para uma camada de polímero mais espessa, indicando uma eficiência reduzida para o dispositivo.

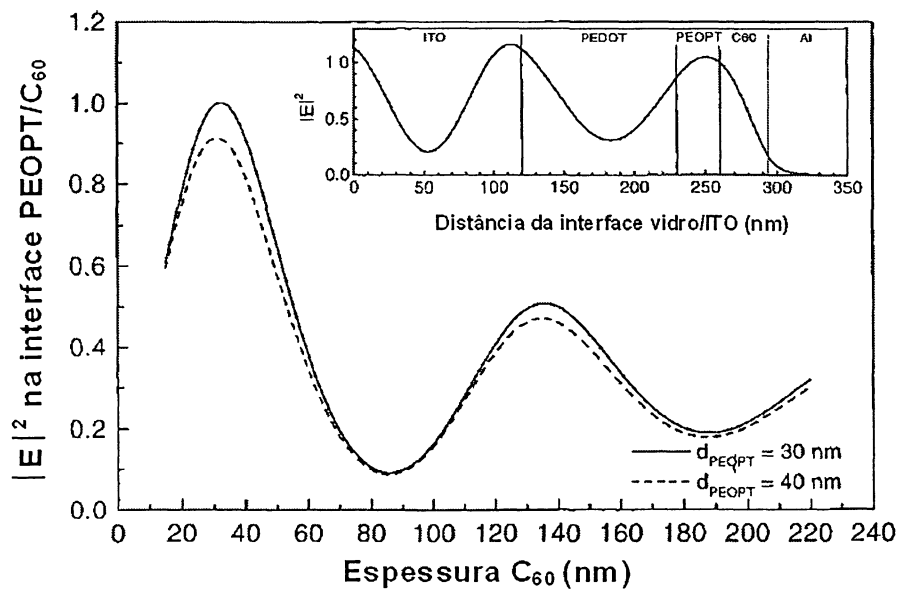


Figura 1.20. Valor calculado para o quadrado do campo opto-elétrico normalizado na interface PEOPT/C₆₀ para a espessura do PEOPT de 30 nm (linha cheia) e 40 nm (linha pontilhada) versus espessura da camada de C₆₀ para um comprimento de onda incidente de 460 nm. O "inset" mostra a distribuição calculada $|E|^2$ dentro do dispositivo: ITO(120 nm)/PEDOT:PSS(110 nm)/PEOPT(30 nm)/ C₆₀(32 nm) para um mesmo comprimento de onda incidente. Figura retirada da referência [64]

Capítulo 2

Procedimentos experimentais

Neste capítulo, serão descritos os métodos experimentais utilizados na realização dos trabalhos. Como foram desenvolvidos dispositivos diferentes, a confecção de cada um será descrita separadamente.

Os dispositivos foram confeccionados em estrutura sanduíche. O primeiro eletrodo (ânodo), consiste de óxido de estanho dopado com flúor ou óxido de índio estanho e uma camada de um polímero condutor, a camada ativa do dispositivo é formada por polímeros e moléculas e o segundo eletrodo (cátodo) é uma camada de alumínio.

2.1 Preparação do ânodo dos dispositivos

O eletrodo de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) é utilizado como ânodo nos dispositivos fotovoltaicos por ser condutor e transparente, permitindo assim, a entrada de luz nos dispositivos. Esse eletrodo é depositado sobre uma lâmina de vidro, a qual fornece sustentação mecânica ao dispositivo. A deposição do óxido de estanho dopado com flúor é realizada pela técnica de pirólise de spray. Esses eletrodos são adquiridos da Flexitec Eletrônica Orgânica Ltda. A resistência desses filmes é da ordem de $15 \Omega/\square$.

Usa-se o método de corrosão descrito em [66] para preparar esse eletrodo na geometria desejada para a confecção dos dispositivos. O método consiste em recobrir uma parte da lâmina com FTO com fita adesiva e fazer o molde da geometria desejada, como é ilustrado na figura 2.1. Com o formato desejado marcado pela fita, recobre-se a área livre com esmalte. A área protegida pelo esmalte é onde o FTO ficará na lâmina, a área recoberta pela fita

será corroída. Após a secagem do esmalte, retira-se o molde e faz-se então a corrosão.

Essa corrosão é realizada da seguinte maneira: espalha-se Zinco em pó sobre a lâmina e depois mergulha-se essa lâmina em solução de HCl¹⁴ 50% (v/v) [67] e depois mergulhado na mesma água destilada. Esse procedimento é repetido até que toda a camada seja completamente eliminada.

Após a corrosão, as lâminas passam por um processo de limpeza. Primeiro, as lâminas são mergulhadas em acetona e deixadas no ultra-som por 20 minutos, trocando a acetona na metade do tempo. Essa etapa da limpeza serve para retirar o esmalte das lâminas e também alguma gordura existente devido ao manuseio. Após serem lavadas em acetona, as lâminas passam por um processo de limpeza em álcool isopropílico e em seguida em água destilada. Após a limpeza completa, as lâminas são secas com nitrogênio comprimido.

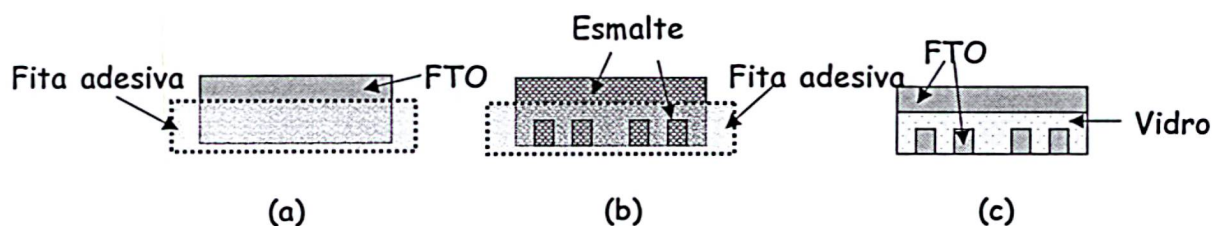


Figura 2.1. Preparação do substrato de FTO. (a) Recobrindo o FTO com fita adesiva para fazer o molde, (b) com o molde pronto, protege-se a região onde o FTO permanecerá na lâmina com esmalte. (c) Após a corrosão e a limpeza da lâmina.

Observa-se na figura 2.1(c), que a geometria do eletrodo de FTO, apresenta quatro retângulos menores na parte inferior que são utilizados para dar sustentação mecânica ao segundo eletrodo do dispositivo (alumínio), e evitar que durante a realização das medidas, ele não seja riscado, gerando uma falta de contato no dispositivo.

Com o substrato vidro/FTO preparado na geometria desejada, deposita-se o polímero condutor, poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poli(4-estireno sulfonado)

¹⁴ HCl - Ácido Clorídrico

(PEDOT:PSS) adquirido da Bayer. Sua estrutura química é mostrada na figura 2.2. Antes da deposição, a solução de PEDOT:PSS é deixada em ultra-som durante 10 minutos e depois filtrada. O PEDOT:PSS é depositado sobre um substrato girante (centrifugação de solução) com 3000 rotações por minuto (rpm) durante 30s com o Spin-Coater Chemat Technology (modelo KW-4A). Após a deposição, retira-se o PEDOT:PSS da região onde não é recoberto pelo FTO com hastes flexíveis de algodão e água destilada.

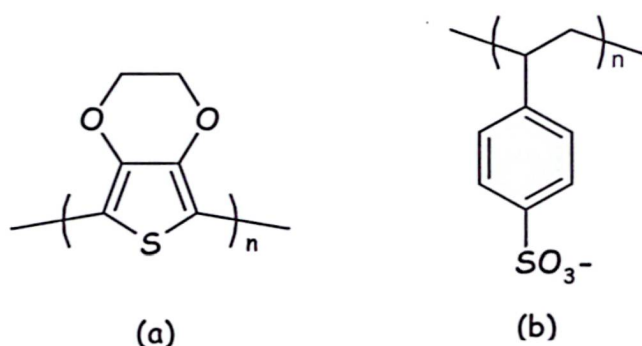


Figura 2.2. Estrutura química dos polímeros (a) poli(3,4-etileno dioxitiofeno) (PEDOT) e (b) poli(4-estireno sulfonado) (PSS).

É realizado um tratamento térmico no filme de PEDOT:PSS durante 1 hora a 100 °C em uma estufa a vácuo. Esse processo é realizado para secar o filme, pois o solvente do PEDOT:PSS é água. Utiliza-se o polímero PEDOT:PSS como eletrodo, juntamente com o FTO, pois ele possui uma maior função trabalho (5,1 eV), diminuindo assim a barreira de energia entre o ânodo e a camada ativa e com isso, aumentando a injeção de portadores positivos dentro da camada ativa. A figura 2.3 ilustra o substrato vidro/FTO/PEDOT:PSS .

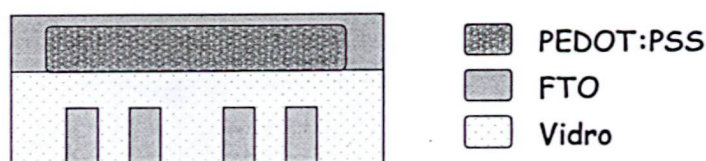


Figura 2.3. Substrato vidro/FTO com o filme de PEDOT:PSS

2.2 Preparação das amostras P3HT/C₆₀

Os materiais utilizados como camada ativa dessas amostras são o polímero poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e a molécula fulereno (C₆₀), ambos adquiridos da Sigma-Aldrich. A estrutura química desses materiais é mostrada na figura 2.4.

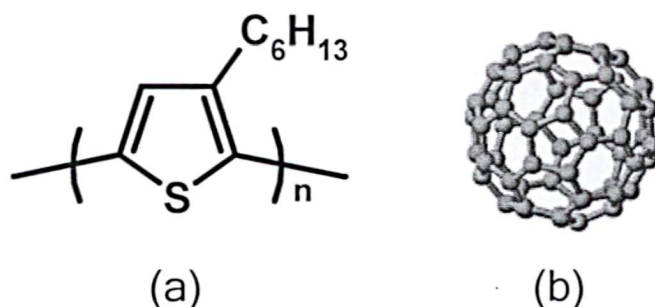


Figura 2.4. Estrutura química dos materiais usados como camada ativa. (a) Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), (b) Fulereno (C₆₀).

Para deposição do polímero P3HT sobre a estrutura vidro/FTO/PEDOT:PSS (Figura 2.3), fez-se o filme por centrifugação de solução do P3HT dissolvido em clorofórmio, com a concentração de 5 mg/mL. A velocidade de deposição dos filmes foi variada para obter filmes com diferentes espessuras. Em todas as amostras foram depositados 80 μ L de solução. As velocidades e os tempos de deposição de cada amostra estão na tabela 2.1. Após a deposição dos filmes, utilizou-se hastes flexíveis de algodão e clorofórmio para retirar da região não recoberta pelo eletrodo o filme de P3HT, como é mostrado na figura 2.5.

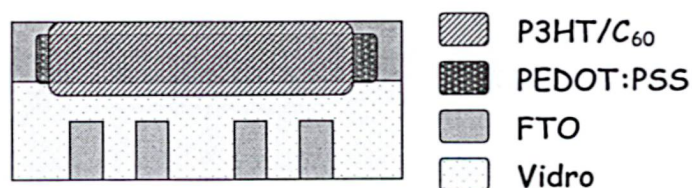


Figura 2.5. Geometria dos filmes de P3HT e C₆₀ depositados sobre o eletrodo (ânodo).

Amostra	1	2	3	4	5
Velocidade (rpm)	300	450	600	1000	1200
Tempo (s)	18	18	18	30	30

Tabela 2.1. Relação das velocidades e tempo de deposição do polímero P3HT

A molécula de C_{60} foi depositada sobre vidro/FTO/PEDOT:PSS/P3HT por evaporação térmica a vácuo com o auxílio de uma máscara para definir a área coberta pela molécula de C_{60} .

Após a evaporação da molécula de C_{60} , foi então depositado o eletrodo de alumínio por evaporação térmica a vácuo, concluindo assim a confecção desses dispositivos. Essa evaporação também foi realizada com o auxílio de uma máscara para formar os contatos dos dispositivos. Um esquema desse dispositivo é mostrado na figura 2.6.

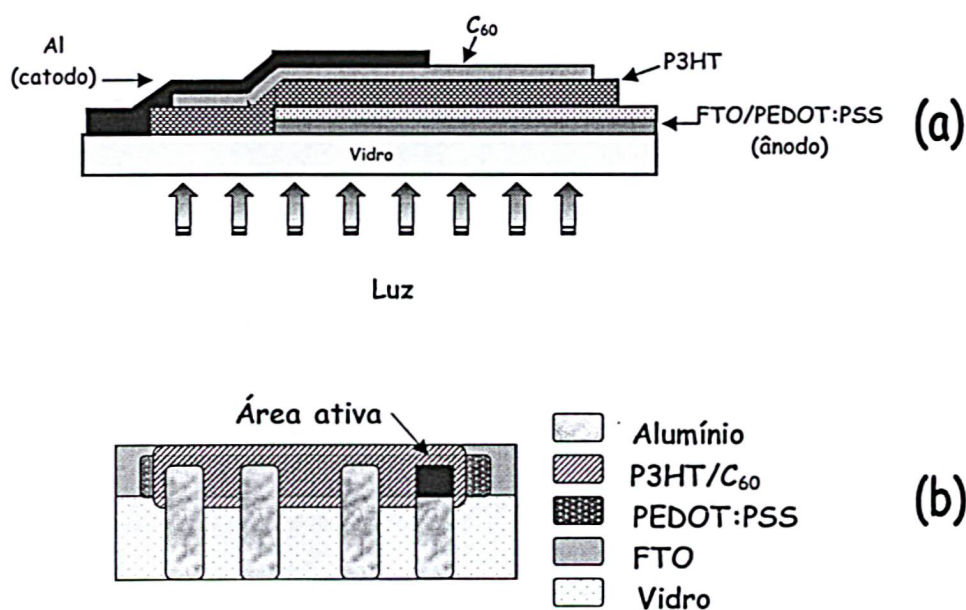


Figura 2.6. Vista lateral (a) e de cima (b) dos dispositivos FTO/PEDOT:PSS/P3HT/ C_{60} /Al

Para evitar o contato das áreas ativas das amostras com água e O₂, os quais contribuem para a degradação, os dispositivos FTO/PEDOT:PSS/P3HT/C₆₀/Al foram encapsulados com o polímero poliisobuteno, como descrito por [68]. Esse método consiste em aplicar uma pequena quantidade desse polímero sobre as áreas ativas dos dispositivos e sobre ele colocar uma lâmina de vidro. As amostras são colocadas em uma chapa aquecedora para que o poliisobuteno se espalhe sobre os contatos. Todo o processo de encapsulamento é realizado em atmosfera de nitrogênio.

Amostras tendo apenas o polímero P3HT como camada ativa também foram confeccionadas para investigação das propriedades elétricas do polímero. A construção desses dispositivos foi realizada com os mesmos procedimentos dos dispositivos FTO/PEDOT:PSS/P3HT/C₆₀/Al.

Para investigação das propriedades ópticas, obteve-se o espectro de absorção do polímero P3HT. Para a realização desse experimento, depositou-se solução do polímero P3HT dissolvido em clorofórmio sobre lâmina de quartzo. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro HP 8452A Diode Array Spectrophotometer.

2.3 Preparação das amostras PPV/PCBM

Os materiais utilizados como camada ativa desses dispositivos são o polímero poli(p-fenileno vinileno) (PPV)¹⁵ e a molécula metanofulereño: éster metílico do ácido 6,6-fenil-C₆₁ butírico, (PCBM)¹⁶ a estrutura química desses materiais é mostrada na figura 2.7.

¹⁵ PPV: do inglês Poly(p-phenylene vinylene), poli(p-fenileno vinileno)

¹⁶ PCBM: do inglês methanofullerene [6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester

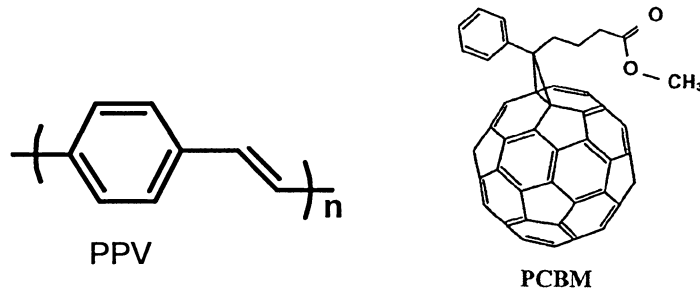


Figura 2.7. Estrutura química dos materiais utilizados como camada ativa dos dispositivos PPV/PCBM, (a) PPV e (b) PCBM

O polímero PPV é insolúvel, por isso, utiliza-se seu precursor polisulfônico para a deposição e então é realizada a sua conversão, como descrito em [69]. O processo é ilustrado na figura 2.8.

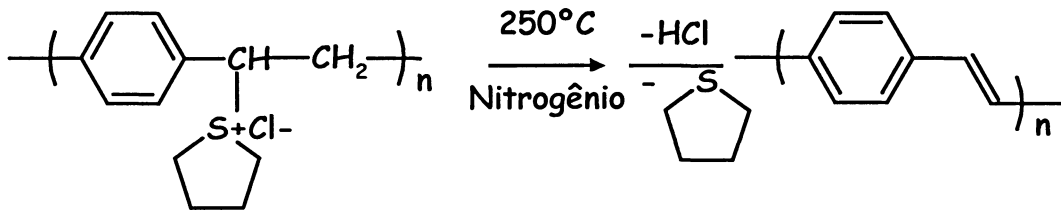


Figura 2.8. Reação de conversão do precursor polisulfônico em PPV.

Para a conversão, deposita-se 100 μL do precursor polisulfônico do PPV por centrifugação de solução (3000 rpm durante 30s) sobre o substrato vidro/FTO/PEDOT:PSS. Algumas regiões das lâminas foram protegidas com fita teflon pois o PPV é insolúvel e não poderia ser retirado após a conversão, como é mostrado na figura 2.9. A conversão foi realizada em um forno pré aquecido a 250 $^{\circ}\text{C}$ durante 2,5h com fluxo de nitrogênio.

Após a conversão do precursor polisulfônico do PPV, o filme de PCBM é depositado sobre o PPV em atmosfera de nitrogênio. O PCBM é dissolvido em clorofórmio com a concentração de 5 mg/mL. A solução de PCBM e sua deposição

por "casting"¹⁷, são realizadas em atmosfera de nitrogênio. Após a deposição do PCBM, retira-se a fita teflon, como mostrado na figura 2.9 b.

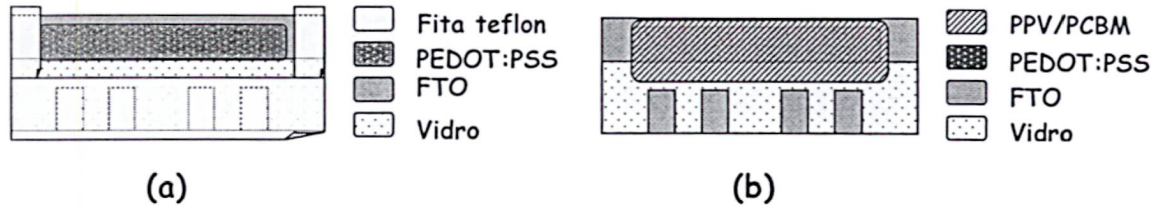


Figura 2.9. Preparação das amostras PPV/PCBM. (a) Estrutura vidro/FTO/PEDOT:PSS protegida com fita teflon para a (b) deposição das camadas de PPV e PCBM.

Para se obter filmes de PCBM com diferentes espessuras, variou-se a quantidade de solução depositada para cada dispositivo como mostrado na tabela 2.2. Em um dos dispositivos não foi depositada a solução de PCBM sobre a camada de PPV. Esse procedimento foi realizado para comparar as características do dispositivo de PPV com os de PPV/PCBM, para verificar, o uso do PCBM como camada ativa.

Amostra	1	2	3	4	5
Quantidade de solução (μL)	0	20	40	60	80

Tabela 2.2. Relação da quantidade de solução de PCBM depositada sobre o PPV em cada amostra.

O eletrodo de Alumínio é depositado sobre o PCBM por evaporação térmica a vácuo com o auxílio de uma máscara para definir a área ativa dos dispositivos. A figura 2.10 mostra o esquema geral do dispositivo.

¹⁷ Casting: deposição de solução sobre o substrato sem estar em rotação.

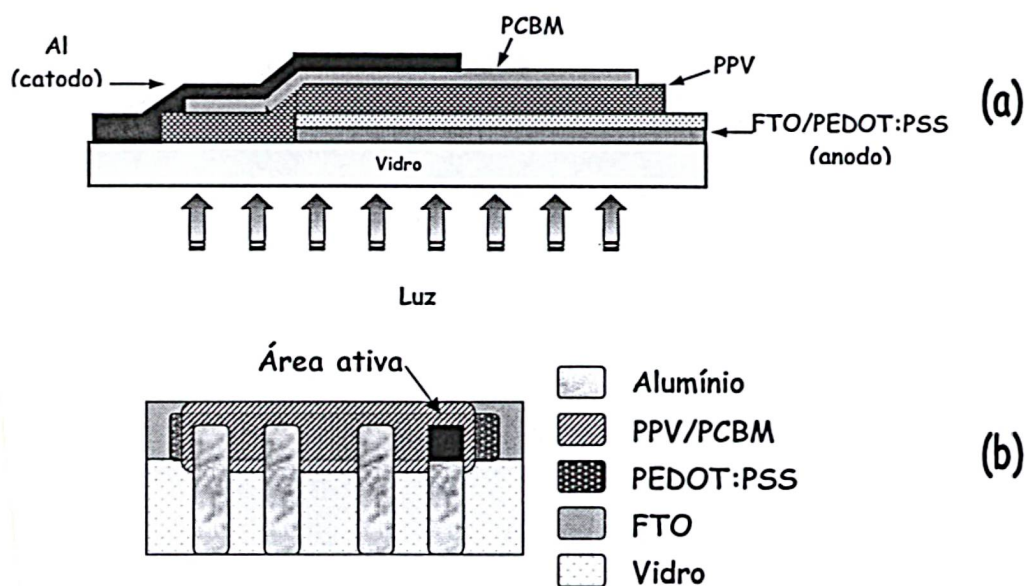


Figura 2.10. (a) Vista lateral e (b) vista de cima dos dispositivos FTO/PEDOT:PSS/PPV/PCBM/Al.

Os dispositivos PPV/PCBM também foram encapsulados com o método já descrito na seção 2.1.

Para a investigação das propriedades ópticas do polímero PPV e da molécula PCBM, obteve-se o espectro de absorção e fotoluminescência dos materiais. Para a realização desse experimento, o precursor polisulfônico do PPV foi depositado sobre lâmina de vidro por centrifugação de solução e realizada sua conversão como já descrito anteriormente. Fez-se então o espectro de absorção e fotoluminescência do filme de PPV com os espectrofotômetros HP 8452A Diode Array Spectrophotometer e F4500S Hitachi Spectrophotometer respectivamente. Após a obtenção dos espectros do PPV, depositou-se por "Casting" a molécula PCBM dissolvida em clorofórmio sobre o filme de PPV e obtiveram-se os espectros de absorção e fotoluminescência da bicamada PPV/PCBM.

2.4 Dispositivos fabricados com polímeros sintetizados eletroquimicamente

A síntese de polímeros por via eletroquímica é vantajosa ao processo químico, pois permite aliar síntese e deposição do filme em único estágio. Permite também obter um filme dopado ou desdopado sem a presença de um agente oxidante ou redutor, apenas reduzindo ou oxidando o filme na mesma célula eletroquímica [70].

2.4.1 Processo de síntese eletroquímica de polímeros conjugados

O processo de polimerização eletroquímica geralmente é realizado em uma célula eletroquímica de compartimento único, adotando a configuração de três eletrodos. Um banho eletroquímico consiste de um monômero e um suporte eletrolítico dissolvido em um solvente apropriado [70]. Um esquema geral de uma célula eletroquímica é mostrado na figura 2.11.

O eletrodo de trabalho atua como substrato para a eletro-deposição do polímero. Desde que os filmes poliméricos sejam depositados por um processo oxidativo, é necessário que o eletrodo não oxide em concorrência com o monômero aromático [71]. Por esta razão, os eletrodos mais usados são platina, ouro, FTO e ITO. O eletrodo de referência geralmente utilizado é um fio de prata, para sínteses realizadas em meio não-aquoso. As medidas de tensão são feitas em relação ao potencial eletroquímico desse eletrodo. O contra-eletrodo deve ser um material inerte como por exemplo platina, ouro e grafite.

A síntese eletroquímica pode ser realizada de várias maneiras. Os métodos de síntese mais comuns são: potenciostático (condição de tensão constante), galvanostático (condição de corrente constante) e o potenciodinâmico (condição em que corrente varia em função da aplicação de uma onda triangular de potencial) [70,72].

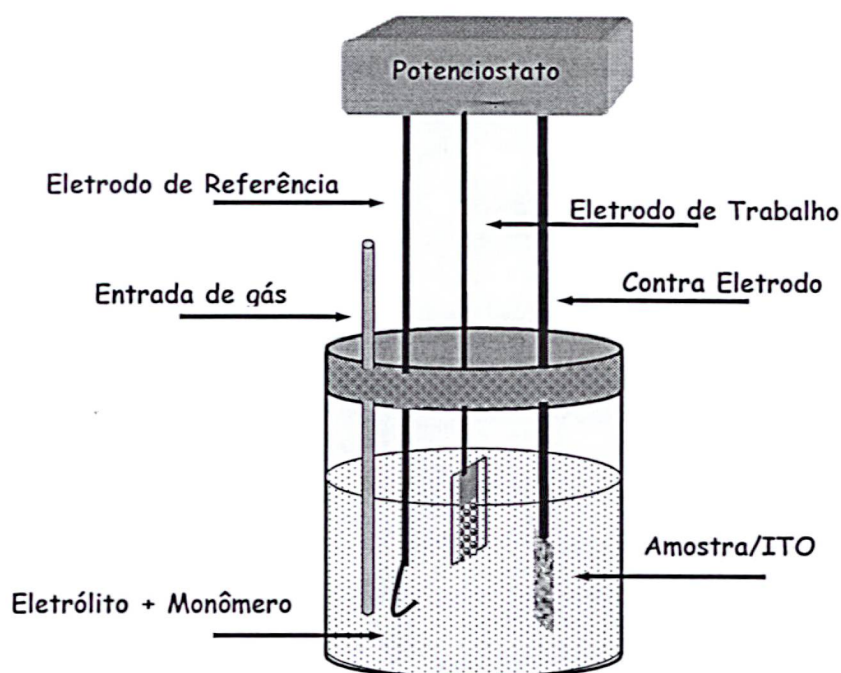


Figura 2.11. Esquema de uma célula eletroquímica.

Como relatado por Rosamaria Wu Chia Li [73], “reações eletroquímicas apresentam muitas vantagens em relação a reações orgânicas convencionais, tais como:

- Ausência de substâncias oxidantes ou redutoras que, após a reação, necessitam ser removidas. Normalmente apenas elétrons são envolvidos para efetuar o processo redox.
- Condições brandas de temperatura e pressão. As barreiras de energia são vencidas pela aplicação de potenciais elétricos e não de calor.
- O controle do potencial de eletrodo permite uma elevada seletividade no processo de redox, particularmente útil em reação de oxidação ou redução de substratos polifuncionais.
- Baixo custo, uma vez que o emprego de eletricidade é mais econômico do que o de reagentes redox.
- Menor geração de poluentes.”

A técnica eletroquímica também pode ser utilizada para estimar o potencial de ionização de polímeros, como é descrito por L. Micaroni et al em [74]. Essa

técnica aliada ao espectro de absorção permite também estimar a energia de “Gap” e a eletroafinidade dos materiais. O potencial onde se inicia o processo de oxidação de um polímero em um voltamograma cíclico é utilizado para estimar o potencial de ionização desse material. A energia da banda proibida é extraída a partir do gráfico de absorbância.

Neste trabalho, estudaram-se dispositivos fotovoltaicos em bicamadas e tricamadas fabricados com a síntese eletroquímica. Amostras tendo como camada ativa o polímero poli(3-metil tiofeno) (PMeT) sintetizado eletroquimicamente e o PCBM foram investigadas. O PMeT foi escolhido por apresentar boa estabilidade em condições ambientes, apresenta mobilidade efetiva de portadores positivos na ordem de 10^{-4} cm²/Vs [75] e também por ter sido utilizado em dispositivos fotovoltaicos [72].

Investigou-se a viabilidade de utilizar o polímero poli(3-metóxitiofeno) (PMoT) eletroquimicamente sintetizado como ânodo em substituição ao PEDOT:PSS, pois já utilizou-se o polímero polianilina sulfonada sintetizado eletroquimicamente para essa finalidade como relatado por L.S. Roman et al em [76]. A estrutura química dos polímeros PMeT e PMoT são mostradas na figura 2.12.

A eletropolimerização dos filmes é feita galvanostaticamente numa célula eletroquímica de um compartimento como a mostrada na figura 2.11. Como eletrodo de trabalho foi usado um vidro recoberto por Óxido de Índio Estanho (ITO). Como contra-eletrodo foi utilizado platina e como pseudo-referência, um fio de prata.

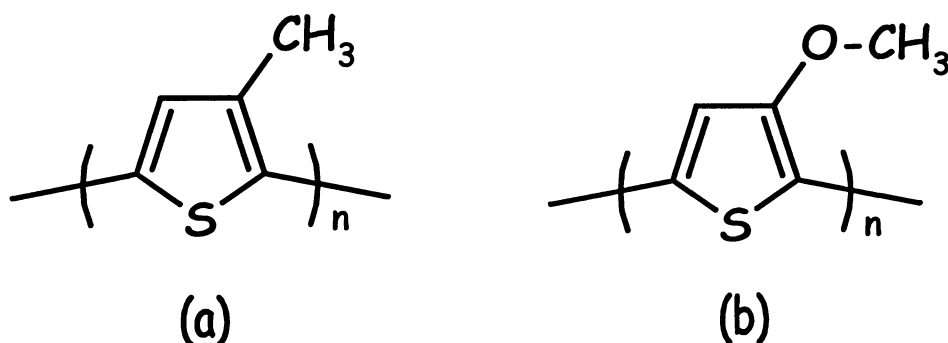


Figura 2.12. Estrutura química dos polímeros (a) poli(3-metil tiofeno) e (b) poli(3-metóxitiofeno).

Nas amostras onde será utilizado o polímero PMoT como eletrodo, faz-se a eletrodeposição desse polímero. O eletrólito de suporte consiste de tetrafluorborato de tetrametilamônio (TMABF₄) a 0,1 mol/L dissolvido em acetonitrila (CH₃CN) contendo o monômero (3-metóxitiofeno) a 0,1 mol/L . A densidade de corrente aplicada é 2 mA/cm² durante 20s. Para utilizar essa camada como ânodo, é necessário obter um filme dopado, ou seja, contendo os ânions do eletrólito como contra-íons. Por esse motivo, ele não é desdopado. Além disso, esse polímero é solúvel em acetonitrila na forma desdopada e se desprenderia do eletrodo. Para deposição da camada ativa P⁺MeT, o meio da síntese consiste na solução de tetrafluorborato de tetrametilamônio (TMABF₄) a 0,1 mol/L dissolvido em acetonitrila contendo o monômero (3-metiltiofeno) a 0,1 mol/L. A densidade de corrente aplicada foi 2mA/cm², e o tempo de crescimento dos filmes variou de 20 e 33s, para obter-se filmes com diferentes espessuras. Como se deseja que a camada de P⁺MeT comporte-se como um semicondutor, é necessário que ela seja desdopada. Esse processo é realizado na mesma célula eletroquímica, aplicando um potencial constante e negativo de 200 mV até que a corrente tenda a zero, ou seja, que não tenha cargas livres no filme. O tempo de aplicação desse potencial é de aproximadamente 30 s para os filmes sintetizados nas amostras estudadas. Todo o processo da eletrodeposição é controlado por um potenciostato conectado a um computador através de uma interface Serial e de um programa de computador. A síntese eletroquímica dos materiais estudados foi realizada pela Prof. Dra. Regina Maria Queiroz Mello do departamento de química da Universidade Federal do Paraná. Também foi realizado o voltamograma cíclico desses polímeros para estimar os níveis de energia.

O eletrodo de trabalho utilizado foi o Óxido de Índio Estanho. Esse eletrodo foi escolhido por ser condutor e transparente, permitindo a entrada de luz no dispositivo. Outro motivo da escolha desse eletrodo, é a boa formação dos filmes eletroquímicos de P⁺MeT, apresentando filmes com uma melhor morfologia.

Sobre a estrutura ITO/PMoT/P⁺MeT ou ITO/P⁺MeT foi depositado por "casting" 40µL solução de PCBM dissolvido em clorofórmio com a concentração de 5 mg/mL. Nesses dispositivos, a espessura da camada de PCBM e de PMoT foram mantidas constantes, e variou-se a espessura do P⁺MeT.

Sobre as estruturas ITO/PMoT/PMeT/PCBM e ITO/PMeT/PCBM foi depositado por evaporação térmica a vácuo o cátodo de alumínio. Como já descrito anteriormente, utilizou-se uma máscara para definir a área ativa dos dispositivos. Essas amostras também foram encapsuladas. Um esquema desses dispositivos é mostrado na figura 2.13.

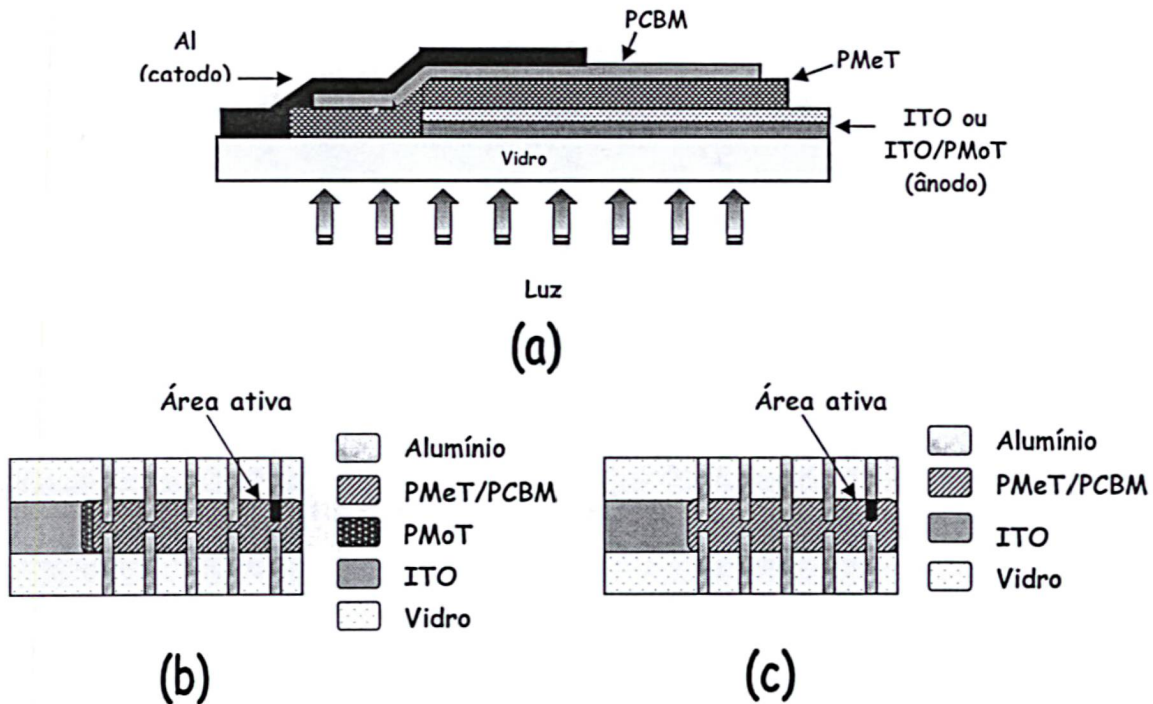


Figura 2.13. (a) Vista lateral e vista de cima dos dispositivos (b) ITO/PMoT/PMeT/PCBM/Al e (c) ITO/PMeT/PCBM/Al.

2.5 Medidas elétricas

2.5.1 Curva característica corrente versus tensão (I-V)

As medidas de corrente versus tensão aplicada dos dispositivos foram realizadas com o picoamperímetro com fonte de tensão KEITHLEY 6487. O

picoamperímetro é ligado em série com a amostra, como é mostrado no circuito da figura 2.14. Nos dispositivos fabricados, os eletrodos FTO/PEDOT:PSS e ITO foram polarizados positivamente e o eletrodo de alumínio negativamente. Um microcomputador, conectado aos equipamentos através de uma interface serial, comanda os equipamentos, coleta e armazena os dados com um programa escrito em linguagem Quick Basic¹⁸. As amostras são submetidas a uma tensão que varia de um valor máximo a um mínimo, com passo conhecido e constante. Com os dados coletados nesse experimento, gera-se o gráfico da forma corrente versus tensão aplicada, o qual produz a curva característica dos dispositivos.

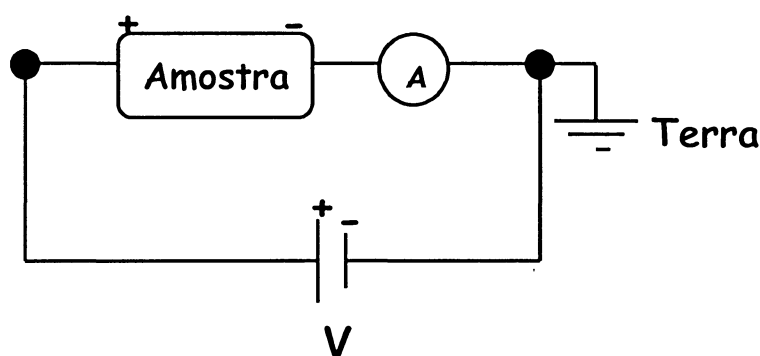


Figura 2.14. Circuito elétrico para as medidas elétricas.

Essas medidas foram obtidas no escuro e sob iluminação monocromática de alguns comprimentos de onda. A lâmpada utilizada e o monocromador serão descritos na próxima seção.

Foram realizadas medidas a baixa temperatura para investigar a dependência da densidade de corrente com a temperatura do polímero P3HT. Nessas medidas, a amostra é acomodada num criostato, no qual é feito vácuo, para não ocorrer a condensação de umidade sobre a mesma, e mergulhada em um tanque de nitrogênio. Fios de ouro são colados aos eletrodos com cola carbono para serem soldados aos terminais do criostato, permitindo assim que a amostra seja conectada aos equipamentos. Utilizou-se a fonte de tensão KEITHLEY 230 e multímetro KEITHLEY 196. Um resistor foi colocado em série com a amostra, e o

¹⁸ Quick Basic: Linguagem de programação de computadores.

multímetro na função voltímetro foi então conectado em paralelo com esse resistor para medir a queda de tensão no resistor e assim podermos calcular a corrente no dispositivo. Um esquema do circuito elétrico dessas medidas é mostrado na figura 2.15. Então, a tensão na amostra (V_A) é obtida subtraindo-se da tensão aplicada ao sistema (V) a queda de tensão no resistor (V_R). E a corrente é a razão da queda de tensão do resistor (V_R) pelo valor do resistor (R). Um termistor PT100 foi utilizado para detectarmos a variação de temperatura dentro do tanque. Esse resistor estava posicionado acima da amostra e conectado ao multímetro HP 34401A na função ohmímetro, o qual media a resistência do PT100. Para obtermos a variação de temperatura, mudava-se a altura do dedo frio dentro do tanque de nitrogênio.

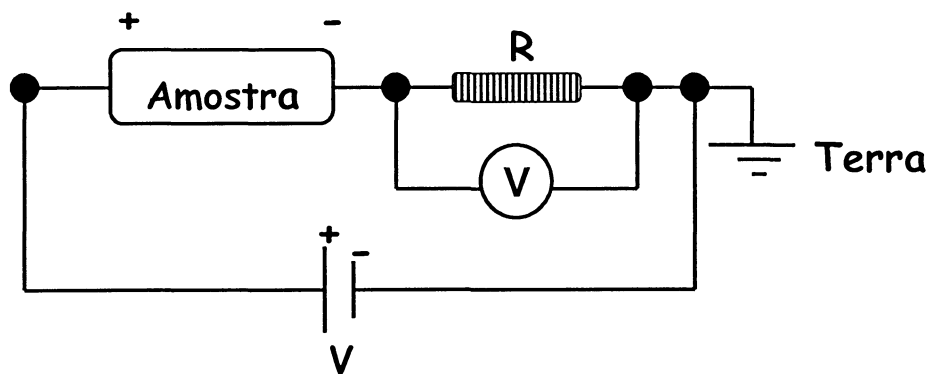


Figura 2.15. Circuito elétrico para as medidas $I \times V$ a baixa temperatura.

2.5.2 Medidas de Fotocorrente

Para a caracterização dos dispositivos fotodetectores, realiza-se medida de fotocorrente. Essa medida consiste em iluminar o dispositivo com uma fonte de luz e detectar a corrente que ele gera (fotocorrente), ou seja, detectar o espectro dinâmico. A luz incidente na amostra é monocromática e varre o espectro de 300 nm a 800 nm.

A fonte de luz utilizada nos experimentos foi uma Arc Lamp 69907 Power Supply da Oriel Instruments com lâmpada de xenônio. Essa lâmpada foi escolhida

por possuir o espectro mais semelhante ao espectro do sol. A intensidade dessa lâmpada pode ser verificada com um Luxímetro 0.7137 Phywe.

Na saída de luz da fonte, um monocromador é acoplado para que a luz possa ser difratada nos comprimentos de onda (λ) desejados. O monocromador dos experimentos é RS325 - The Optometrics Group, que possui uma rede de difração metálica. Esse equipamento é conectado a um microcomputador por uma interface serial. O programa escrito em linguagem *Quick Basic*, comanda o monocromador e o picoamperímetro e faz a coleta de dados.

Um conjunto de lentes é posicionado na saída do monocromador, para que o feixe de luz chegue paralelo e com o foco na área ativa da amostra, a qual fica posicionada atrás dessas lentes. O aparato experimental é ilustrado na figura 2.16.

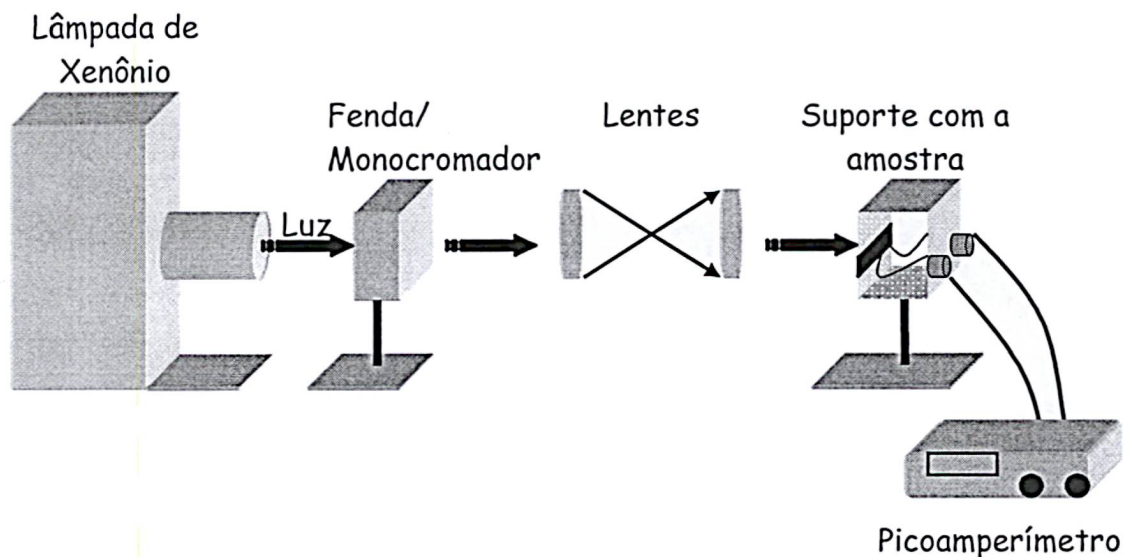


Figura 2.16. Aparato experimental para realizar as medidas de fotocorrente e corrente versus tensão dos dispositivos.

Para medir a fotocorrente gerada nos dispositivos, utiliza-se o mesmo circuito da figura 2.14. Nessa situação, a corrente medida pelo picoamperímetro é a corrente de curto circuito (I_{sc}), ou seja, a tensão aplicada é nula ($V=0$). Os dispositivos são iluminados de 300 nm a 800 nm, com passo de 2 nm e tempo de espera em cada medida de 4s. Na faixa de 300 nm a 350 nm, um aparato é

colocado em frente da amostra, evitando assim, que a luz incida sobre a mesma, para que seja detectada a “corrente de ruído”. Esta corrente é subtraída da fotocorrente fornecendo assim, a “corrente real” do dispositivo.

Um fotodiodo calibrado de Si é colocado na mesma posição da amostra para medir a intensidade da lâmpada. Cada fotodiodo possui sua curva de calibração. Neste trabalho, utilizaram-se dois fotodiodos diferentes. Nas medidas de fotocorrente das amostras P3HT/C₆₀, o fotodetector utilizado foi o HUV-1100BQ da EG & G. Como esse fotodetector não possui boa sensibilidade na região do ultravioleta, para as medidas das demais amostras, substituiu-se pelo Oriel 71580. Este fotodiodo, possui um área ativa de 1 cm², a qual é grande em comparação com o tamanho do feixe de luz na área ativa da amostra. Para evitar discrepâncias nas medidas, colocou-se um anteparo no fotodiodo com um orifício proporcional ao feixe de luz, como é mostrado na figura 2.17.

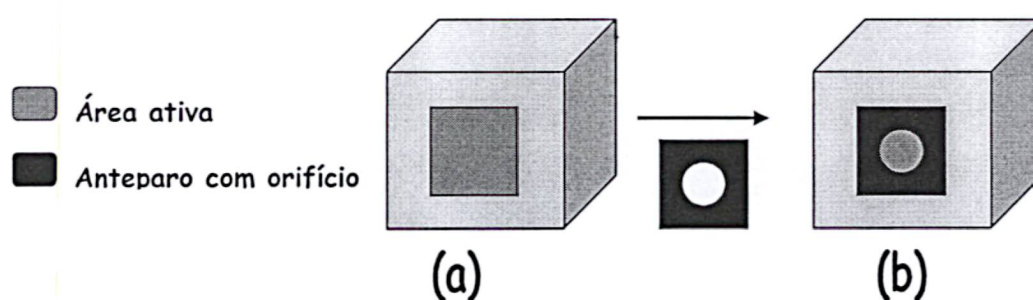


Figura 2.17. Fotodiodo de silício Oriel 71580 com (a) área ativa de 1 cm² e (b) após colocar um anteparo com orifício para diminuir a área ativa (12,57x10⁶ m²).

Para gerar a curva de IPCE , e assim, determinar a eficiência dos dispositivos, realiza-se o seguinte procedimento:

1) dos dados do fotodiodo de Si (Referência), corrente (em A) por comprimento de onda (em nm), obtém-se a densidade de corrente (em A/m²), dividindo-se a corrente pela área ativa do fotodiodo.

2) da razão entre a curva de referência (A/m²) e a de calibração do fotodiodo de Si (em A/W) é extraída a curva do espectro da lâmpada (em W/m²)

em função do comprimento de onda (nm). A espectro da lâmpada e a curva de calibração do fotodiodo são mostrados nas figuras 2.18 e 2.19 respectivamente.

3) dividindo-se a fotocorrente da amostra pela área ativa do dispositivo, obtém-se a densidade de corrente da amostra (em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) em função do comprimento de onda.

Como já visto, a equação para o cálculo do IPCE é:

$$\text{IPCE}\% = \frac{1240 \cdot J_{sc} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)}{\lambda(\text{nm}) \cdot I_0 (\text{W}/\text{m}^2)}$$

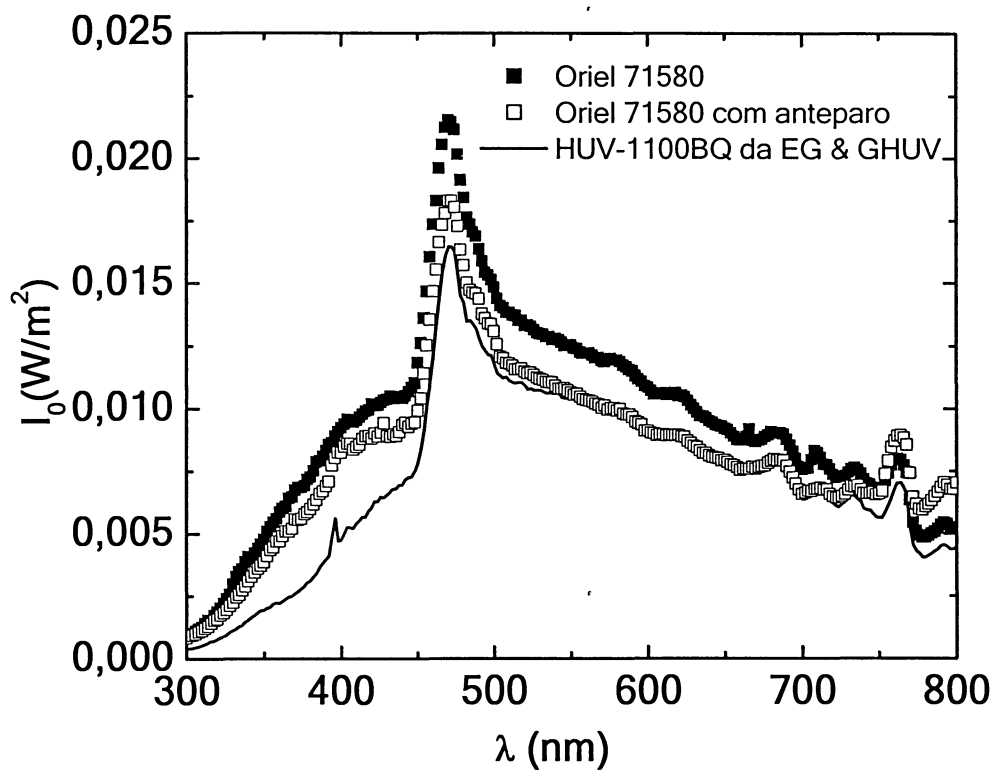


Figura 2.18. Espectro da lâmpada de Xenônio utilizada nos experimentos realizados com os fotodetectores Oriel 71580 (quadrados fechados) e HUV-1100 BQ (círculos) e também com o Oriel 71580 com anteparo (quadrados abertos).

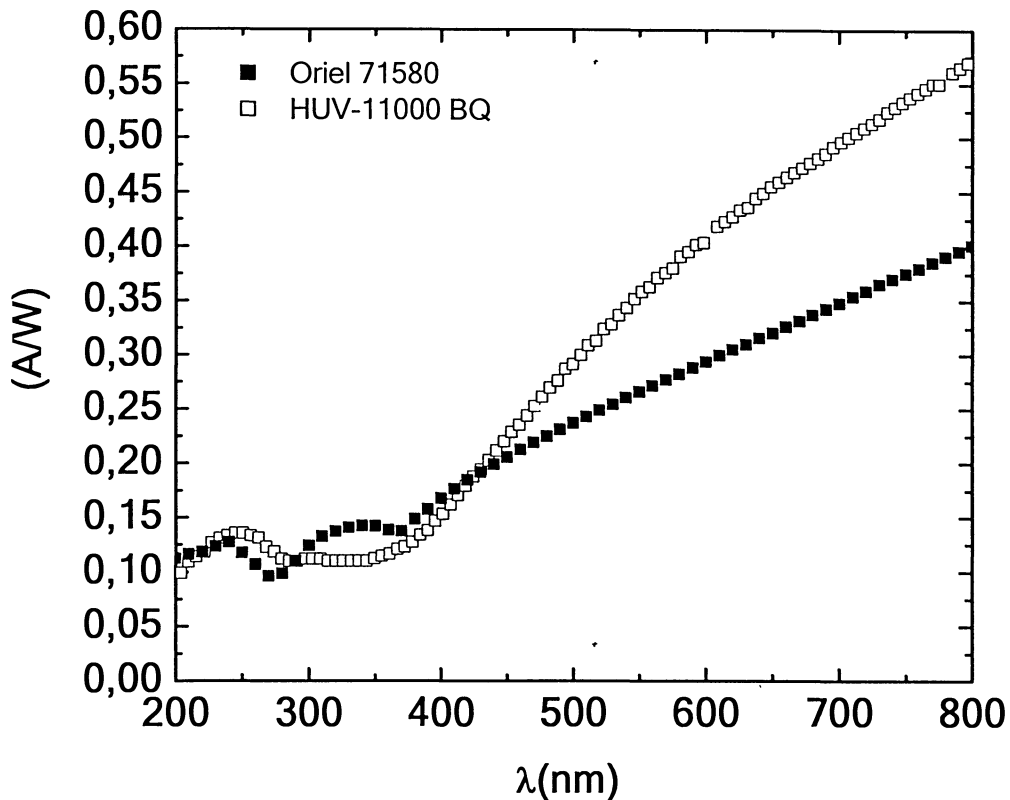


Figura 2.19. Curva de calibração dos fotodiodos Oriel 71580 (quadrados fechados) e HUV-1100 BQ (quadrados abertos), usados para obtenção do espectro da lâmpada de xenônio, apresentada na figura 2.15.

2.6 Medida de espessura e área ativa

O equipamento utilizado para medida de espessura das camadas dos dispositivos, é o Perfilômetro Dektak 3 da Veeco Instruments, com ponta de prova de 12,5 μm de raio. Esse procedimento consiste em riscar o filme com a ponta de um alfinete e fazer a ponta do perfilômetro percorrer 500 nm na direção transversal ao risco. Mede-se então, a diferença de altura entre um ponto de referência R (superfície do filme) e o fundo do vale M, como é mostrado na figura 2.20. Esse procedimento é realizado em diferentes regiões da amostra, para que se obtenha um valor médio da espessura do filme.

Para a medida da área ativa dos dispositivos, utiliza-se a régua de medida do perfilômetro. Essa régua é graduada em 50 μm , na direção horizontal.

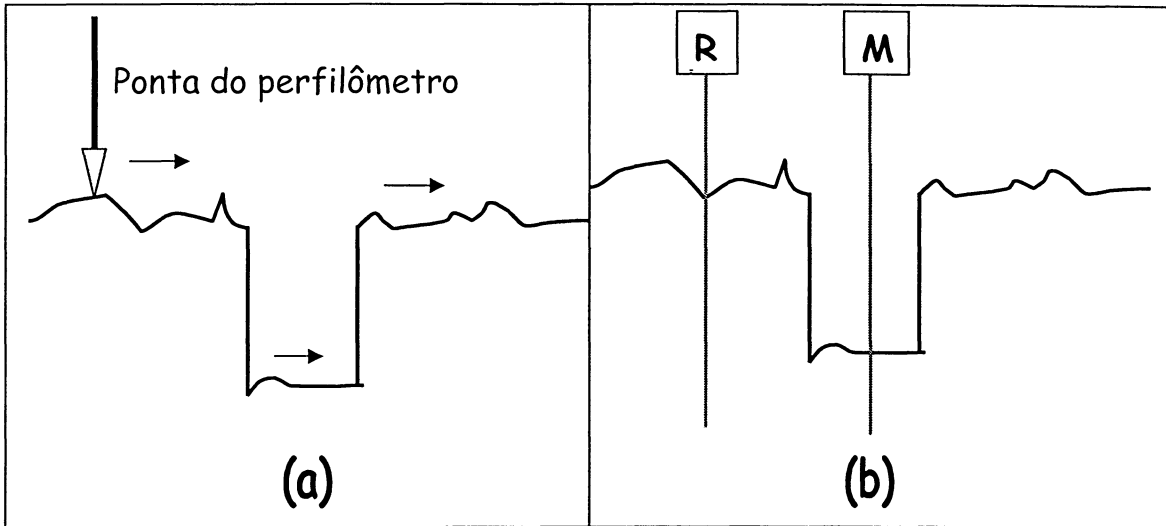


Figura 2.20. (a) Ponta do perfilômetro percorrendo a superfície do filme e o risco, (b) medindo a diferença de altura entre os cursores R e M para determinar a profundidade e a espessura do filme

Capítulo 3

Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões obtidas para os três sistemas estudados. Nestes sistemas, foram investigadas as propriedades opto-elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos baseados nas heterojunções de um polímero semiconductor com a molécula de fulereno. Tais propriedades foram investigadas através dos espectros de absorção dos materiais que compõem as camadas ativas e pela análise de curvas características corrente versus tensão aplicada dos dispositivos no escuro e sob iluminação monocromática e medidas de fotocorrente.

3.1 Sistema P3HT/C₆₀

Nos dispositivos baseados na heterojunção entre P3HT e C₆₀, investigou-se a dependência da fotocorrente com a espessura da camada fotoativa (P3HT) e também modelou-se o comportamento de injeção de portadores nesses dispositivos.

A figura 3.1 mostra a eficiência quântica externa (IPCE) de dispositivos FTO/PEDOT:PSS/P3HT/C₆₀/Al com diferentes espessuras da camada de P3HT mantendo-se a espessura da camada de C₆₀ constante em 38 nm.

Esses dispositivos apresentaram um grande valor de eficiência quântica externa (aproximadamente 50% em 450 nm, quadrados fechados da figura 3.1) com intensidade de luz incidente de 0,40 W/m², comparáveis àqueles encontrados na literatura, onde essa eficiência foi de 70% após tratamento térmico para dispositivos semelhantes [34].

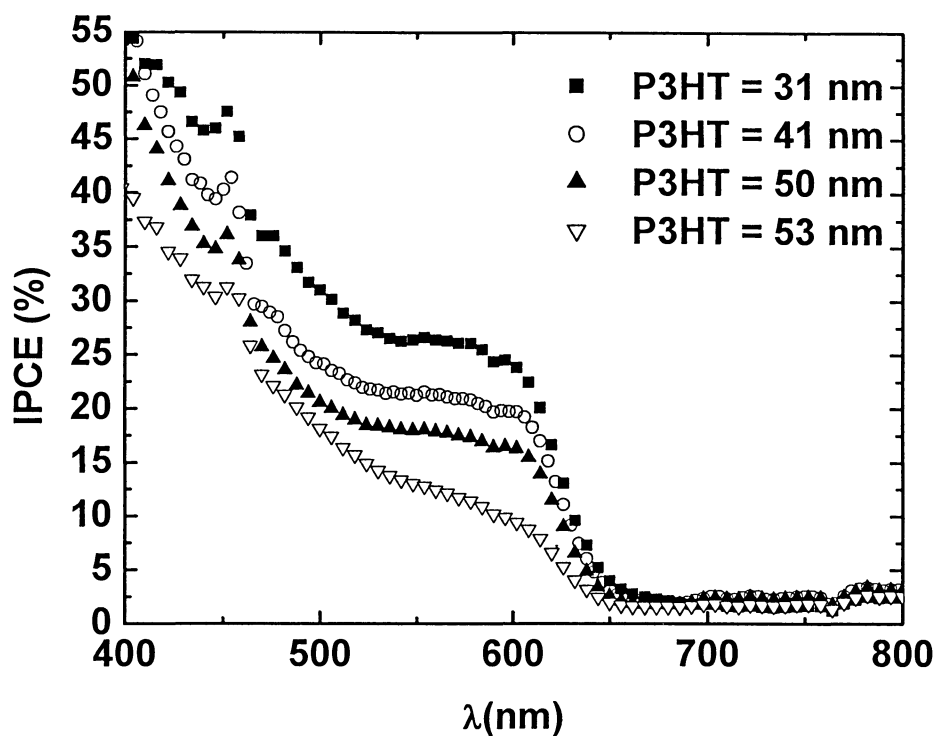


Figura 3.1. Espectro dinâmico de dispositivos FTO/PEDOT:PSS/P3HT/C₆₀/Al.

Nesses dispositivos, a iluminação foi feita através do eletrodo FTO/PEDOT:PSS. Observou-se que com a diminuição da espessura da camada de P3HT houve aumento da fotocorrente. Essa característica já foi observada por L.S.Roman et al [60], onde os dispositivos fotovoltaicos eram baseados na heterojunção do polímero poli{3-[4'-(1",4",7"-trioxaocetil)fenil]tiofeno} (PEOPT) e C₆₀. Para esse mesmo sistema, PEOPT/C₆₀ foi desenvolvido um modelo teórico para auxiliar no entendimento das propriedades de transporte da bicamada polímero/C₆₀, como apresentado no Capítulo 1. É importante ressaltar, que no sistema PEOPT/C₆₀ a camada com espessura constante era a de polímero e a de C₆₀ possuía diferentes espessuras. Nos dispositivos investigados, P3HT/C₆₀ a camada com espessura variante era a de polímero com a de C₆₀ mantida fixa.

Na figura 3.2, são mostradas as curvas características J-V no escuro dos mesmos dispositivos da figura 3.1, tendo como ânodo o eletrodo FTO/PEDOT:PSS. A densidade de corrente aumenta com a diminuição da espessura da camada de P3HT. Não foi possível obter a curva J-V para o dispositivo mais fino (31nm) devido a problemas no contato metálico (riscos no eletrodo de alumínio). Esse comportamento de J-V foi verificado para vários conjuntos de amostras. Para os dispositivos com camadas ativas mais espessas, o filme é mais resistivo e assim a corrente é menor.

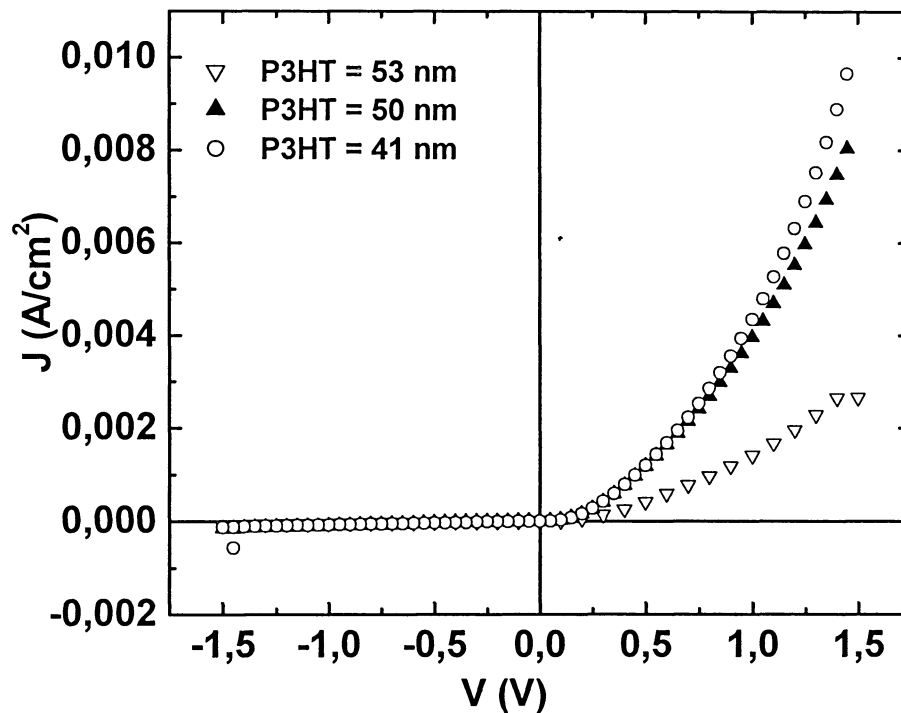


Figura 3.2. Características J-V no escuro de dispositivos FTO/PEDOT:PSS/P3HT/C₆₀(38nm)/Al, com diferentes espessuras da camada de P3HT e com o FTO como ânodo.

A figura 3.3 representa os dados experimentais J-V dos dispositivos FTO/PEDOT:PSS/P3HT/C₆₀(38 nm)/Al na forma densidade de corrente (J) vezes a

espessura da camada de P3HT (L_p), versus o quadrado da tensão ($V-V_{bi}$) através do dispositivo dividido pela espessura da camada de P3HT para três valores de espessura de P3HT, a fim de testar o modelo elétrico de [60]. Observa-se que todas as curvas se ajustam em uma lei de potência cujo expoente é igual a um, o que caracteriza a lei de Mott-Gurney, como visto na seção 1.5.

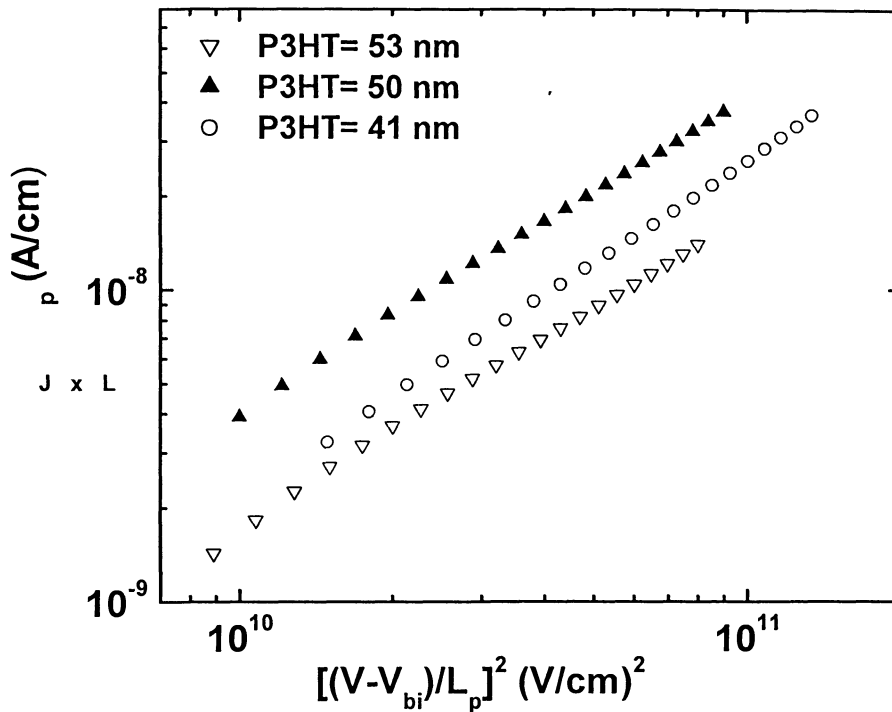


Figura 3.3. Densidade de corrente vezes a espessura da camada de P3HT, versus o quadrado a tensão através do dispositivo FTO/PEDOT:PSS/P3HT/C₆₀(38 nm)/Al dividido pela espessura da camada de P3HT para três valores de espessuras de P3HT.

Da figura 3.3 verifica-se que o transporte de carga dos dispositivos FTO/PEDOT:PSS/P3HT/C₆₀(38 nm)/Al sob tensão direta aplicada, pode ser descrito pelo modelo teórico da referência [60]. As curvas da figura 3.3 são ajustadas com a equação 3.1.1.

$$J \times L_p = \frac{9}{8} \epsilon_p \mu_{p(eff)} \frac{(V - V_{bi})^2}{L_p^2} \quad (3.1.1)$$

Para a camada de espessura variável, em nosso caso a camada de polímero (P), o comportamento apresentado é semelhante ao comportamento da camada variável do modelo (a camada de C_{60} - N). Nessa situação, ocorre uma “inversão” na ordem das curvas.

Na figura 3.4, tem-se o mesmo que na figura 3.3, mas com a densidade de corrente e a tensão, multiplicada e dividida respectivamente pela espessura da camada de C_{60} (L_n) com 38 nm. Também, nesse gráfico, todos os expoentes da lei de potência são aproximadamente igual a um.

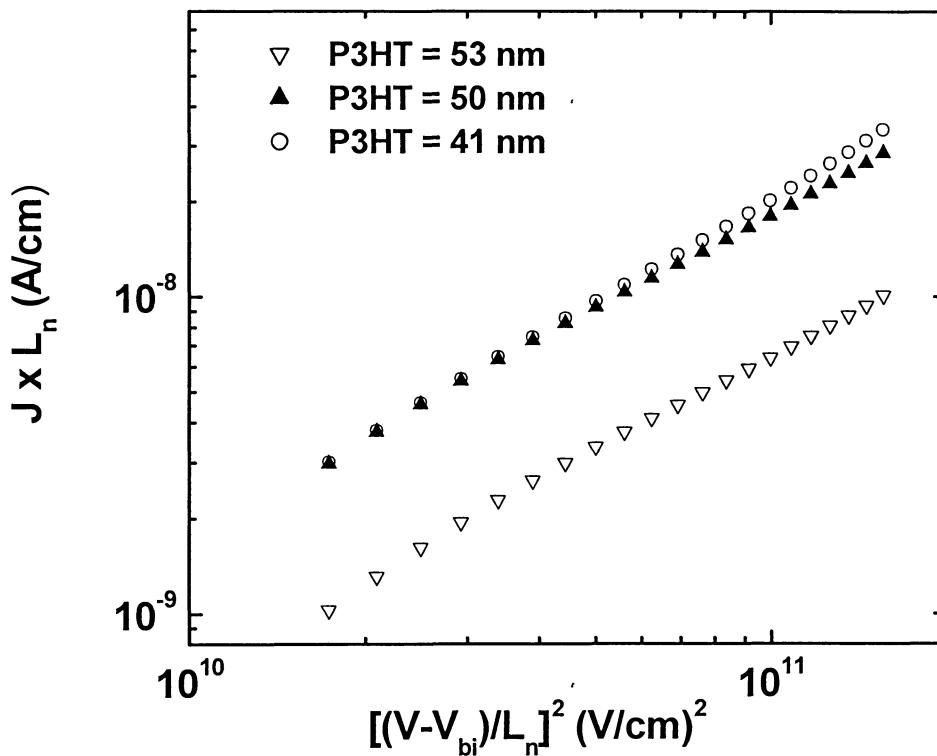


Figura 3.4. Densidade de corrente vezes a espessura da camada de C_{60} , versus o quadrado a tensão através do dispositivo dividido pela espessura da camada de C_{60} para três valores de espessura de C_{60} .

Como observado na figura 3.4, o ajuste das curvas é realizado com a equação 3.1.2.

$$J \times L_n = \frac{9}{8} \epsilon_n \mu_{n(eff)} \frac{(V - V_{bi})^2}{L_n^2} \quad (3.1.2)$$

O modelo para a camada de espessura fixa (camada de C₆₀ - N), comporta-se perfeitamente igual a camada fixa do referido artigo. Em nossos dispositivos, a quantidade $J \times L_n$ aumenta à medida que a espessura da camada variante (C₆₀) diminuiu.

Com o auxílio das equações 3.1.1 e 3.1.2 e dos ajustes lineares das curvas das figuras 3.3 e 3.4, foi possível determinar os valores das mobilidades efetivas dos portadores de cargas positivas (camada de P3HT) e negativas (camada de C₆₀) como é mostrado na tabela 3.1.

Dispositivo (nm)	Mobilidade (cm ² /V.s)	Mobilidade (cm ² /V.s)
	Camada P	Camada N
41	$5,59 \times 10^{-5}$	$2,03 \times 10^{-5}$
50	$1,31 \times 10^{-4}$	$5,72 \times 10^{-5}$
53	$1,10 \times 10^{-5}$	$8,46 \times 10^{-6}$

Tabela 3.1. Valores das mobilidades efetivas dos portadores de cargas positiva (camada P) e negativa (camada N) de cada um dos dispositivos estudados.

Na figura 3.5, tem-se que a razão das mobilidades efetivas é independente das mobilidades intrínsecas de buracos na camada de P3HT ou de elétrons na camada de C₆₀ como descrito no modelo. Em um gráfico na forma log-log da razão das mobilidades em função da espessura da camada de P3HT, encontra-se um coeficiente angular igual a três como previsto pelo modelo.

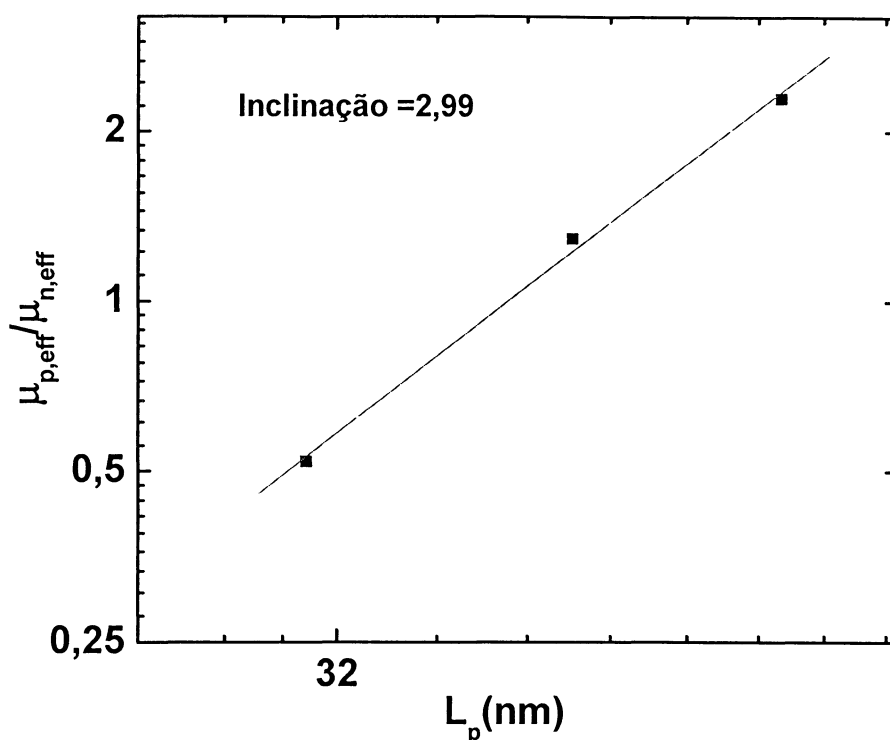


Figura 3.5. Razão experimental entre as mobilidades efetivas de buracos e elétrons na camada de P3HT na forma log-log para três diferentes valores de espessura de P3HT. A linha representa um coeficiente angular igual a 2,99.

As curvas características, no escuro (quadrados abertos) e sob iluminação de luz branca (quadrados fechados) de dispositivos FTO/PEDOT:PSS/P3HT(50nm)/C₆₀(31nm)/Al são mostradas na figura 3.7. Como pode ser observado, quando são iluminados, esses dispositivos apresentam tensão de circuito aberto (V_{oc}) de 0,15 V e corrente de curto circuito (J_{sc}) de 3,66 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Esses parâmetros (V_{oc} e J_{sc}) são característicos de dispositivos fotovoltaicos.

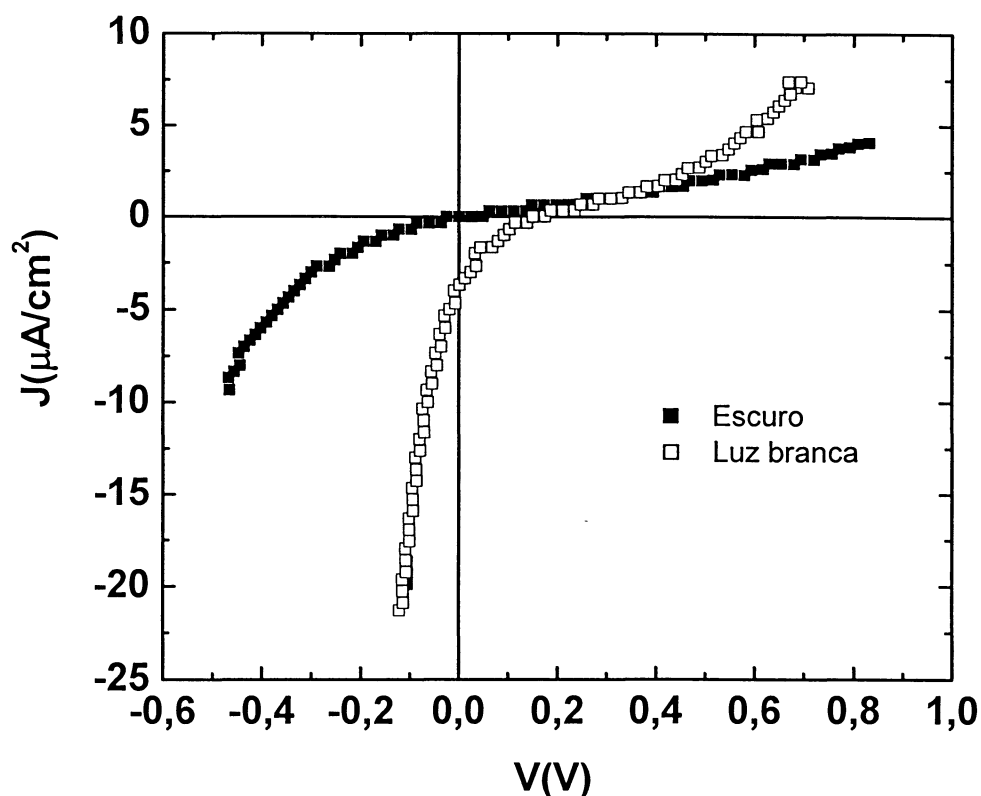


Figura 3.7. Densidade de corrente versus tensão no escuro (quadrados fechados) e sob luz branca (quadrados abertos) de um dispositivo FTO/PEDOT:PSS/P3HT(50nm)/C₆₀(31nm)/Al, com FTO como ânodo.

Para se investigar melhor as propriedades de dispositivos tendo apenas o polímero P3HT como camada fotoativa, fabricaram-se dispositivos FTO/PEDOT:PSS/P3HT/Al, onde a espessura das camadas de P3HT são as mesmas utilizadas nos dispositivos P3HT/C₆₀. Medidas de fotocorrente foram realizadas, como é mostrado na figura 3.8. Na mesma figura, é mostrado o espectro de absorção de filme do polímero P3HT sobre lâmina de quartzo. Observa-se que há produção da fotocorrente na região onde o polímero absorve luz, na faixa de 400 nm a 650 nm.

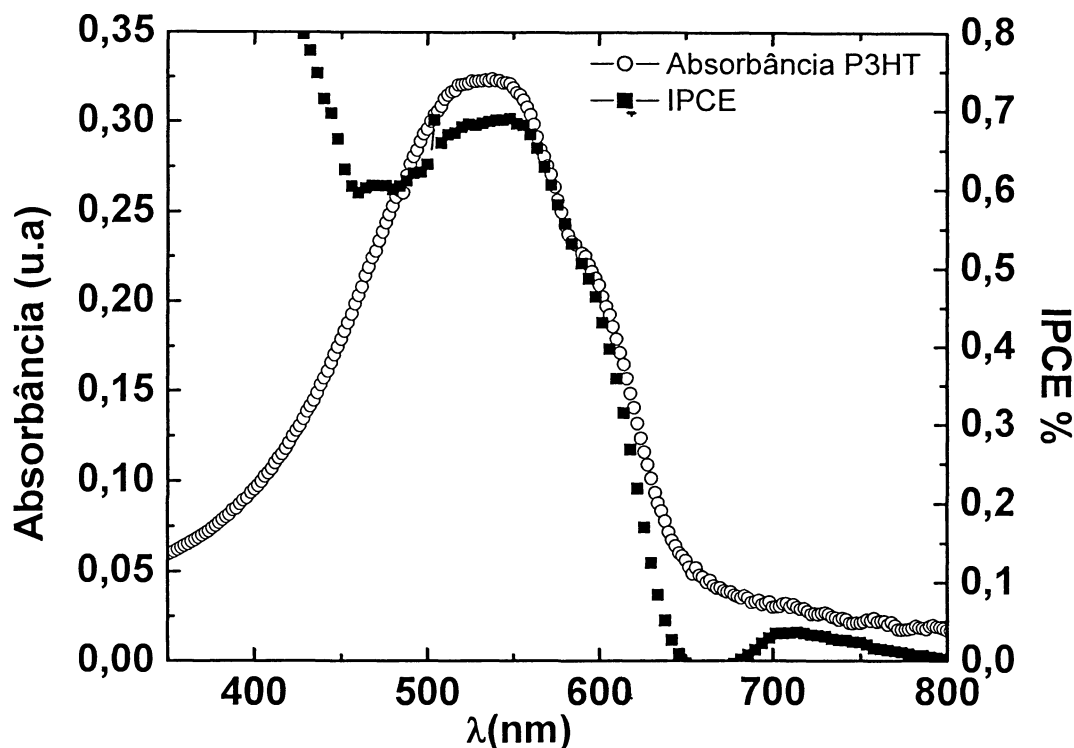


Figura 3.8. Absorção óptica de filme de P3HT (círculos abertos) e resposta espectral do dispositivo FTO/PEDOT:PSS/P3HT(51nm)/Al (quadrados fechados).

Observou-se que em dispositivos tendo como camada ativa apenas o polímero P3HT, a variação da fotocorrente com a espessura não se comporta da mesma maneira que os dispositivos bicamadas P3HT/C₆₀, onde o IPCE aumentava a medida que a espessura da camada de P3HT diminuía. Além disso, o IPCE dos dispositivos monocamada (0,7% em 550 nm) de P3HT é bem inferior aos da bicamada (28% em 550 nm) P3HT/C₆₀ como pode ser visto nas figuras 3.1 e 3.8.

Alguns estudos [77,78] mostram que as características J-V de dispositivos tendo como camada ativa o polímero poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) possuem dependência da densidade de corrente com a temperatura. Para investigar se há dependência da densidade de corrente com a temperatura do polímero P3HT utilizado no trabalho, realizaram-se medidas J-V em diferentes temperaturas.

Como descrito no Capítulo 2, o dispositivo dentro do cirostato é mergulhado em um tanque de nitrogênio líquido. Na figura 3.9, está ilustrada essa dependência.

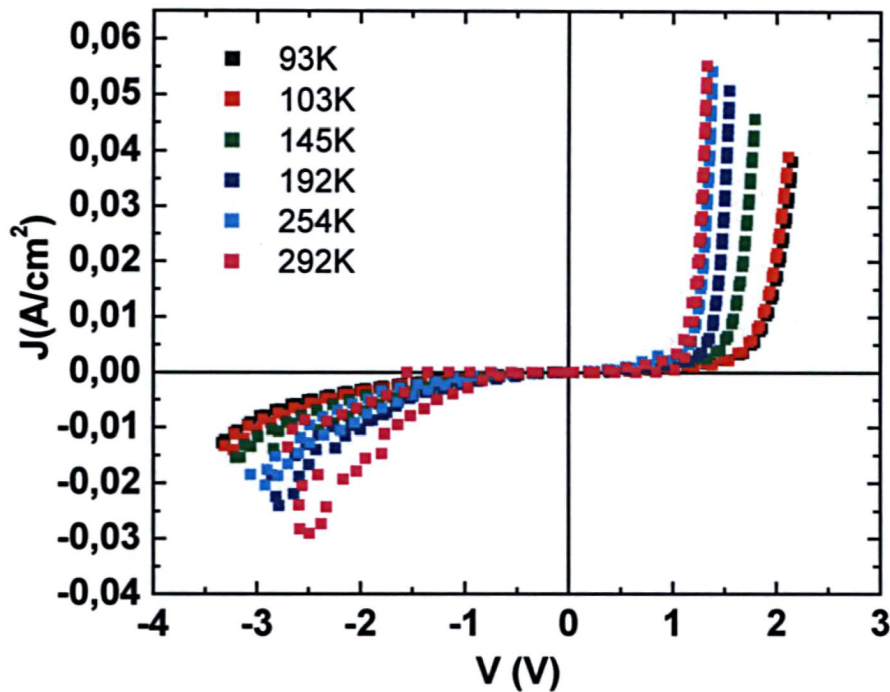


Figura 3.9. Densidade de corrente versus tensão de um dispositivo FTO/PEDOT:PSS/P3HT/Al em diferentes temperaturas com FTO como ânodo e espessura da camada de P3HT = 42 nm.

Da figura 3.9, pode-se concluir que há uma dependência entre a densidade de corrente e a temperatura, na faixa de tensão investigada, de dispositivos tendo como camada ativa apenas o polímero P3HT. Além disso, não foi possível aplicar a lei de Mott-Gurney a esses dispositivos pois não apresentavam dependência quadrática da densidade de corrente com a tensão.

Uma estimativa de diagrama de energia é proposta na figura 3.10. Observa-se através do diagrama que a construção de dispositivos fotodetectores formados pela heterojunção de um polímero e a molécula de C_{60} é favorecida, pois o potencial de ionização (HOMO) do P3HT está localizado próximo à função

trabalho do ânodo e a eletroafinidade (LUMO) do C_{60} próximo a função trabalho do cátodo.

Com isso, também se justifica o uso do polímero condutor PEDOT:PSS, pois ele “aumenta” a função trabalho do eletrodo, diminuindo assim a barreira de energia com o P3HT e melhorando a coleta de buracos. Outro fato importante, é a diferença entre os valores de eletroafinidade do C_{60} e do P3HT, pois essa diferença promove a dissociação dos éxcitons e previne a passagem de elétrons e buracos através dessa barreira, formando alta densidade de carga em cada camada com uma pequena zona de recombinação próximo a interface [61,62], onde a eficiência de recombinação é máxima. Esses requisitos são supostos para a aplicação do modelo estudado em outros sistemas.

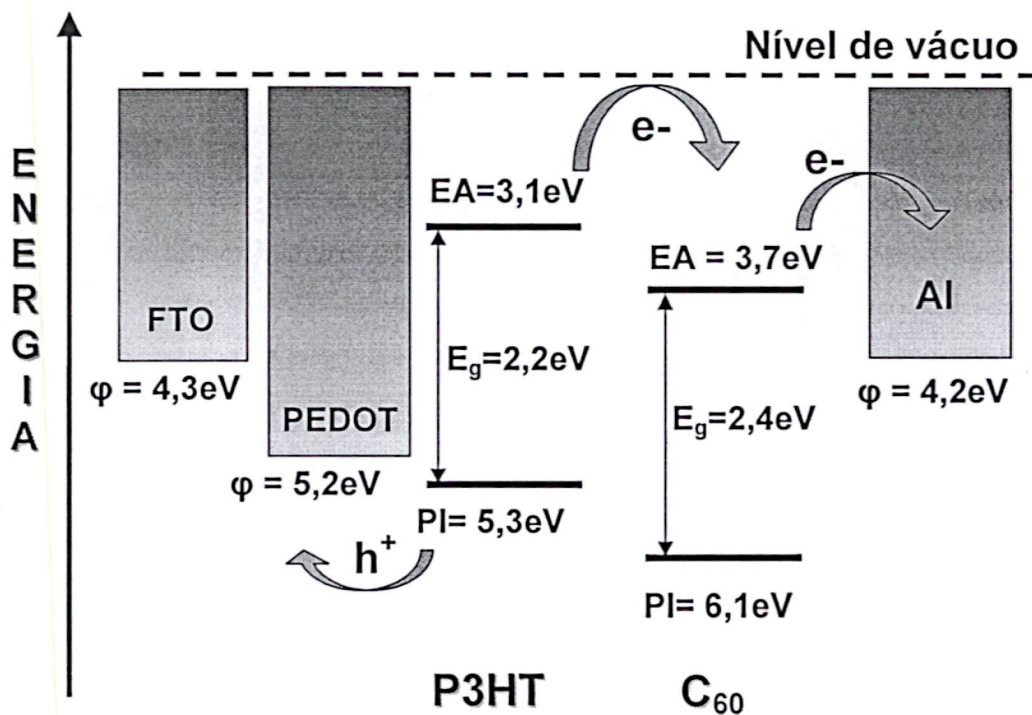


Figura 3.10. Diagrama de energia dos materiais utilizados na confecção dos dispositivos do sistema P3HT/ C_{60} , onde ϕ : função trabalho; PI: potencial de ionização; EA: eletroafinidade; E_g : lacuna de energia.

3.2 Sistema PPV/PCBM

Neste sistema, investigou-se as propriedades opto-elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos formados pela heterojunção de um polímero semiconductor poli(p-fenileno vinileno) (PPV) com uma molécula derivada de fulereno, o metanofulereno éster metílico do ácido 6,6-fenil-C₆₁ butírico (PCBM). Blendas baseadas em derivados de politiofeno e de fulereno têm demonstrado grande eficiência de conversão [33,34]. Baseado nisso, investigou-se dispositivos em bicamadas, agora com PPV e PCBM por três razões:

- A camada de PPV não é dissolvida quando a segunda camada de PCBM é depositada por deposição de uma solução de clorofórmio;
- É mais fácil modelar o transporte de cargas de dispositivos em bicamadas do que em blendas;
- Esses dispositivos ainda não foram investigados.

Como já descrito na seção 2.2, os dispositivos foram fabricados em estrutura sanduíche, usando como eletrodo coletor de buracos o FTO/PEDOT:PSS e como coletor de elétrons alumínio. As camadas fotoativas são o PPV e uma camada de PCBM (dissolvido em clorofórmio). A camada de PPV tem um valor fixo de espessura, e a de PCBM tem diferentes espessuras. Esse controle foi realizado variando a quantidade de solução depositada sobre o PPV.

Nesse trabalho, apresenta-se a dependência da fotocorrente com a espessura da camada de PCBM. As propriedades foram investigadas medindo-se o espectro dinâmico e as características de corrente versus tensão no escuro e sob iluminação em diferentes comprimentos de onda.

O espectro dinâmico dos dispositivos FTO/PEDOT:PSS/PPV/PCBM/Al e FTO/PEDOT:PSS/PPV/Al é mostrado na figura 3.11. A iluminação é realizada através do eletrodo FTO/PEDOT:PSS e este é o ânodo. Observa-se, que os dispositivos com camada ativa PPV/PCBM possuem IPCE bem maior em relação ao dispositivo com camada fotoativa só de PPV, justificando assim, a adição da camada de PCBM aos dispositivos.

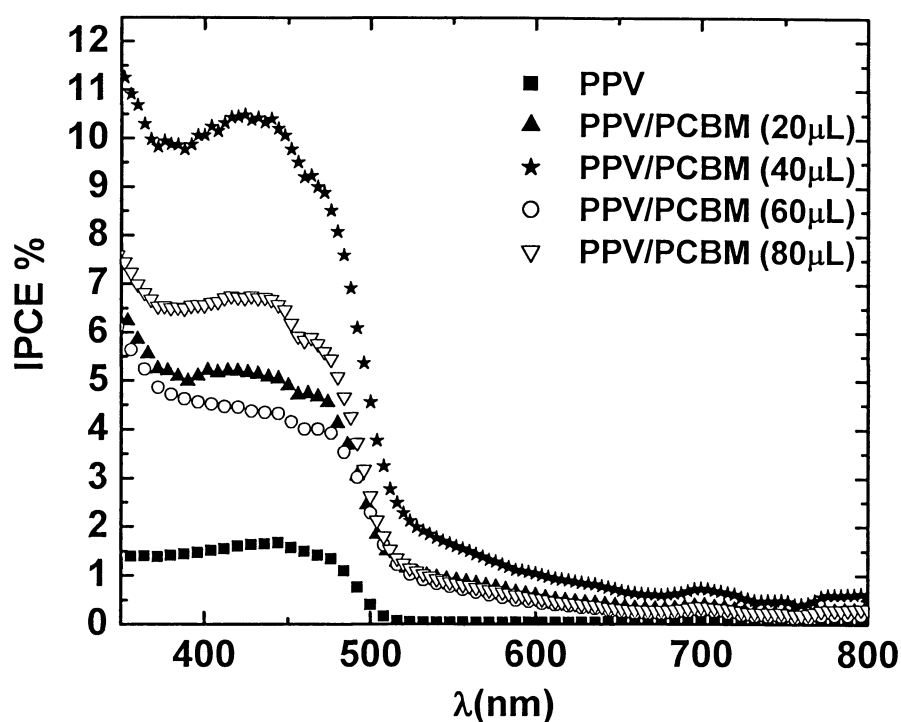


Figura 3.11. Espectro dinâmico de dispositivos FTO/PEDOT:PSS/PPV/PCBM/AI e FTO/PEDOT:PSS/PPV/AI, onde a espessura da camada de PPV mantida fixa (22 nm) e as de PCBM têm diferentes espessuras

As características J-V no escuro, dos dispositivos FTO/PEDOT:PSS/PPV/AI e FTO/PEDOT:PSS/PPV/PCBM/AI são mostradas na figura 3.12, onde a densidade de corrente está em escala logarítmica. Observa-se que a densidade de corrente aumenta à medida que a espessura da camada de PCBM diminui.

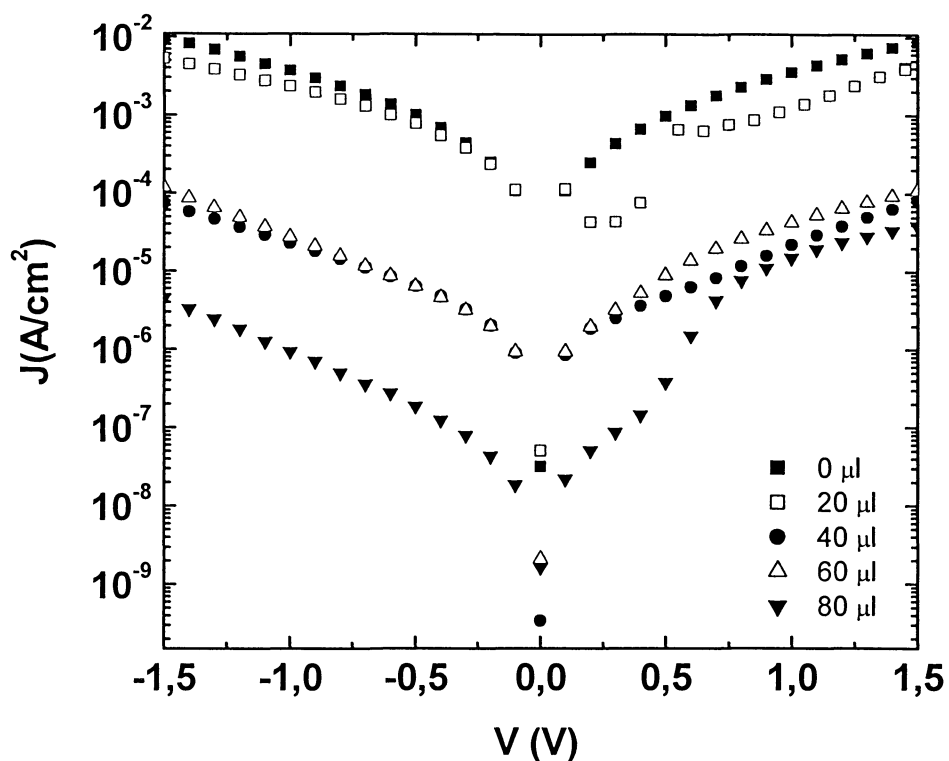


Figura 3.12. Características densidade de corrente versus tensão no escuro dos dispositivos $\text{FTO/PEDOT:PSS/PPV/Al}$ e $\text{FTO/PEDOT:PSS/PPV/PCBM/Al}$ em escala logarítmica, onde a espessura da camada de PPV é mantida constante (22 nm) e a de PCBM com diferentes espessuras.

Para esses dispositivos, não foi possível aplicar o modelo elétrico utilizado no sistema P3HT/C_{60} pois não há dependência quadrática da densidade de corrente com a tensão, não caracterizando uma lei de Mott-Gurney como mostrado na figura 3.13. Isso prova que os modelos teóricos são aplicáveis em casos particulares.

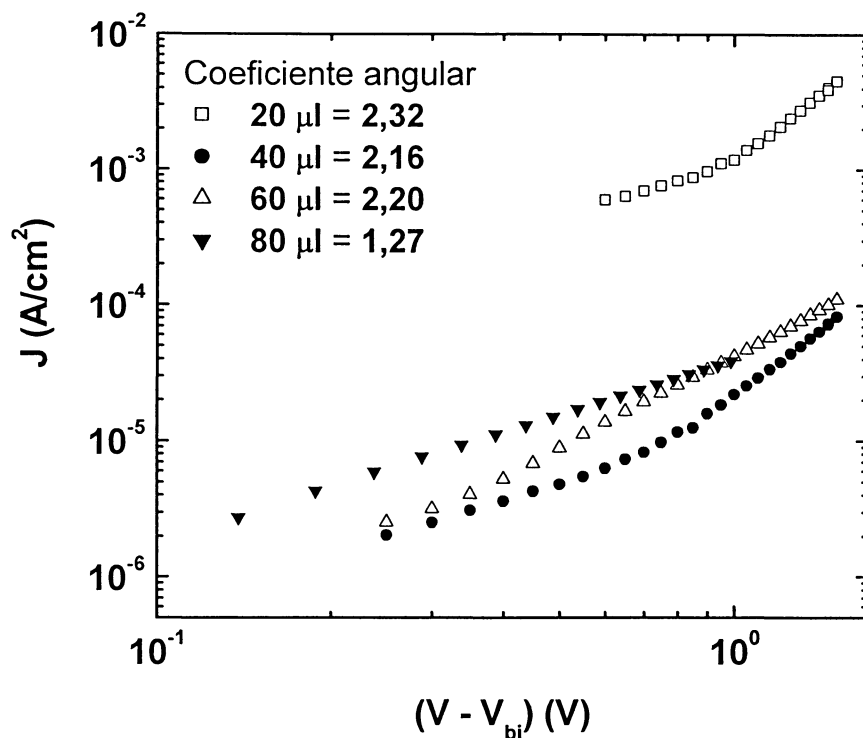


Figura 3.13. As curvas J - V , na forma \log - \log , dos dispositivos FTO/PEDOT:PSS/PPV/PCBM/Al e FTO/PEDOT:PSS/PPV/Al não possuem coeficientes angulares igual a dois, o que caracterizaria a lei de Mott-Gurney.

Para entender os resultados obtidos do espectro dinâmico dos dispositivos PPV/PCBM, baseou-se no trabalho de L.S.Roman [64], descrito na seção 1.7, onde são apresentados fotodiodos tendo com camada ativa PEOPT/C₆₀ e as implicações das espessuras das camadas na eficiência dos dispositivos. Neste trabalho, é mostrado que quando o número de camadas aumenta no dispositivo um aspecto importante a ser considerado é a reflexão da luz na interface devido à diferença dos valores dos índices de refração complexos ($\tilde{n} = n+ik$) de cada material incluído nos dispositivos multicamadas. A figura 3.14 extraída desse trabalho, mostra o quadrado do campo elétrico normalizado na interface PEOPT/C₆₀ com comprimento de onda de 460 nm versus a espessura da camada de C₆₀ para dois diferentes valores da espessura da camada de PEOPT.

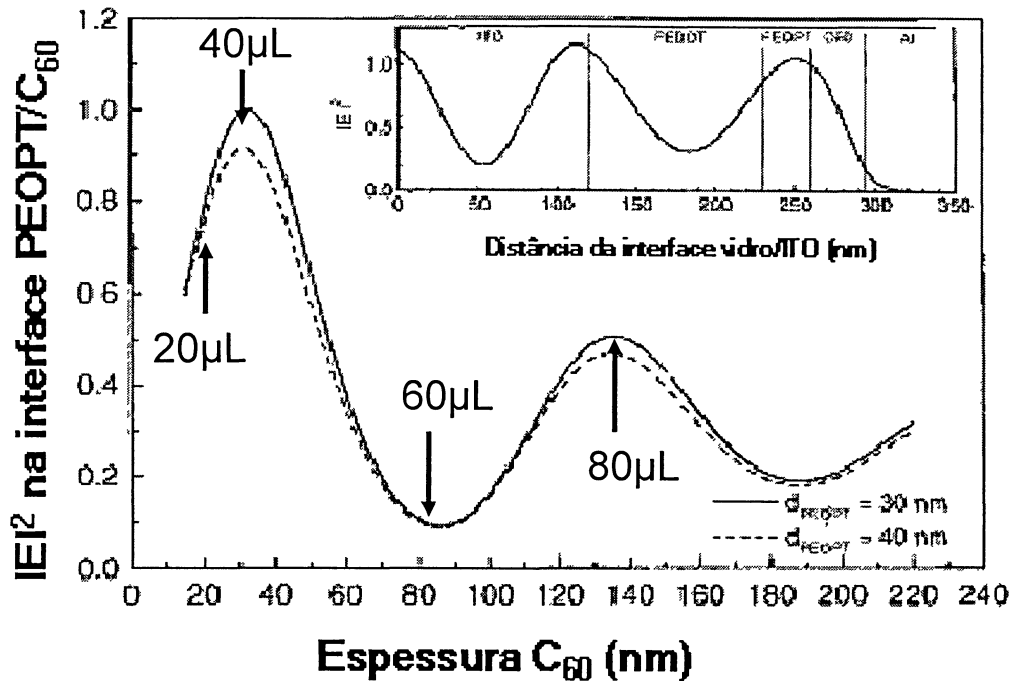


Figura 3.14. Valor calculado do quadrado do campo óptico elétrico normalizado IE^2 na interface C_{60} /PEOPT para espessura do PEOPT de 30 nm (linha sólida) e 40 nm (linha pontilhada) versus espessura da camada de C_{60} com comprimento de onda de 460 nm. O "inset" mostra o cálculo da distribuição do quadrado do campo óptico normalizado IE^2 dentro do dispositivo ITO(32nm)/PEDOT:PSS(110nm)/PEOPT(30nm)/ C_{60} (32nm) no mesmo comprimento de onda [64].

Com a discussão do modelo óptico, pode-se comparar os resultados obtidos, como os do referido artigo. Observa-se na figura 3.11, que o dispositivo mais eficiente é o que tem a camada de PCBM com 40 μ l, e esse pode estar em máximo da distribuição. Já, os dispositivos com 20 μ l e 60 μ l podem estar em um vale, e o dispositivo com 80 μ l pode estar em um segundo máximo da distribuição do campo óptico- elétrico.

Na figura 3.15, tem-se as características J-V do dispositivo FTO/PEDOT:PSS(35nm)/PPV(22nm)/PCBM(80 μ l)/Al no escuro e sob iluminação monocromática de 450 nm. Observa-se que este dispositivo comporta-se como um dispositivo fotovoltaico, pois ele opera no quarto quadrante da característica J-V, de tal forma que a potência absorvida pelo dispositivo, dada pelo produto VI, seja negativa [38]. Pode-se então calcular o fator de preenchimento FF do dispositivo. O valor encontrado sob iluminação de 450 nm e intensidade de 0,43 W/m² foi de 48 % e a potência de conversão (η) na mesma intensidade de luz foi de 0,6%.

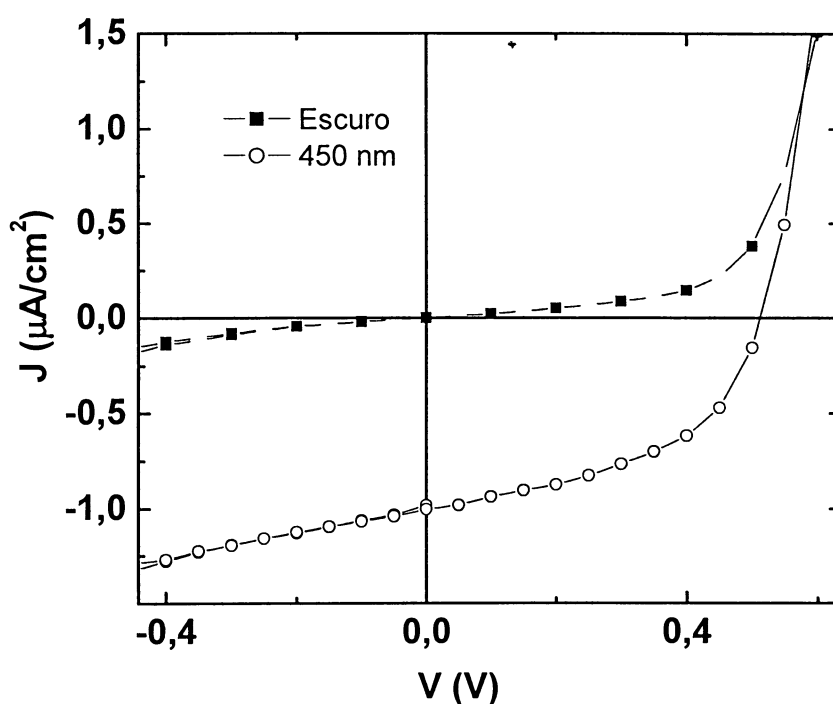


Figura 3.15. Característica corrente versus tensão para o dispositivo FTO/PEDOT:PSS/PPV/PCBM(80 μ l)/Al, no escuro (quadrados) e iluminação de 450 nm com intensidade de 0,43 W/m² (círculos)

Na figura 3.16, são apresentadas as mesmas características J-V do dispositivo FTO/PEDOT:PSS/PPV(22nm)/PCBM(80 μ l)/Al, no escuro e com iluminação monocromática de 450 nm e 550 nm, intensidade de 0,34 W/m², com a densidade de corrente em escala logarítmica, para melhor visualização da intensidade da densidade de corrente.

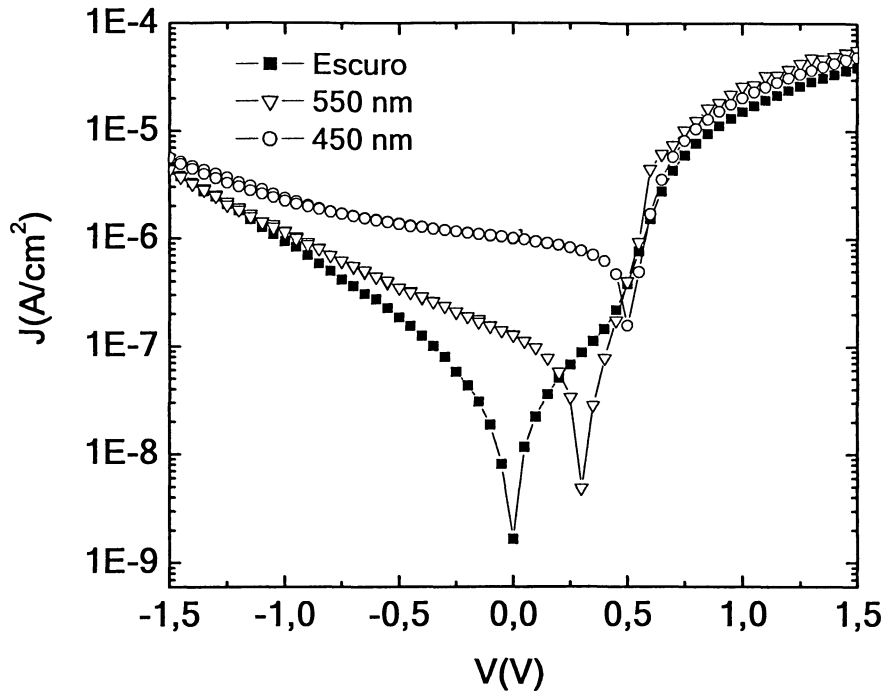


Figura 3.16. Característica corrente versus tensão em escala logarítmica para o mesmo dispositivo da figura 5, no escuro (círculos) e iluminados em 450 nm (triângulos) com intensidade de $0,43 W/m^2$ e 550 nm (quadrados) com intensidade de $0,34 W/m^2$.

Na figura 3.17, é mostrado o espectro de absorção de filme do polímero PPV e também da bicamada PPV/PCBM. O pico de absorção do PPV é em 513 nm e da bicamada em 457 nm, o qual é deslocado em relação ao do polímero devido à absorção do PCBM que é em 353 nm. Para comparação, o espectro dinâmico de um dispositivo FTO/PEDOT:PSS/PPV/PCBM/Al também é mostrado na figura 3.17, tendo o seu pico em 430 nm.

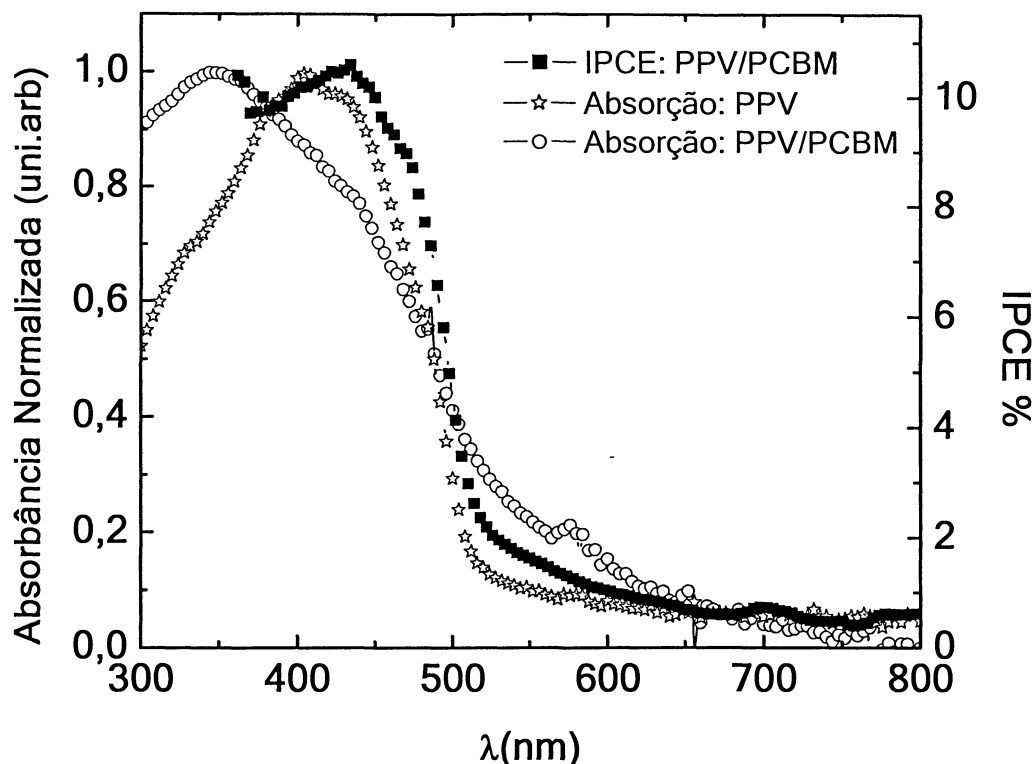


Figura 3.17. Espectro de absorção de filmes de PPV (estrelas) e PPV/PCBM (círculos) sobre vidro e espectro de ação do dispositivo FTO/PEDOT:PSS/PPV(22nm)/PCBM(40 μ l) (quadrados).

Outro fator importante de dispositivos baseados em heterojunções de polímeros condutores de buracos e a molécula de PCBM, é a transferência de elétrons do polímero para a molécula em tempo menor que a recombinação dos pares elétrons-buracos. Isso pode ser observado na figura 3.18, onde se tem o espectro de fotoluminescência do polímero PPV e da bicamada. Desta figura, observa-se que está ocorrendo a supressão da fotoluminescência quando a camada de PCBM é depositada sobre a de PPV, confirmando que está ocorrendo a transferência dos elétrons e com isso não ocorre a recombinação dos éxcitons, aumentando os pares dissociados e conseqüentemente aumentando a fotocorrente gerada pelo dispositivo.

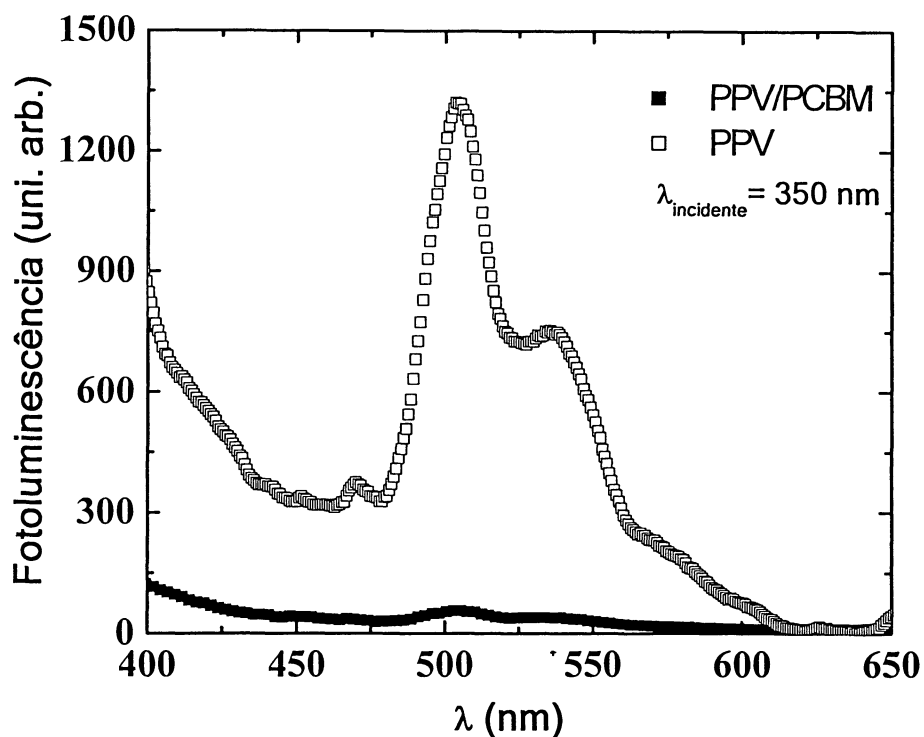


Figura 3.18. Espectro de fotoluminescência de filmes de PPV (quadrados abertos) e de PPV/PCBM (quadrados fechados) sobre vidro, com comprimento de onda incidente de 350 nm.

3.3 Sistema PMeT/PCBM e PMoT/PMeT/PCBM

Nos dispositivos baseados na heterojunção entre um polímero sintetizado eletroquimicamente, PMeT, e a molécula de PCBM investigou-se a dependência da fotocorrente com a espessura da camada fotoativa. A espessura da camada de PCBM foi mantida constante e espessura da camada de PMeT foi variada. O critério para essa escolha, foi a dificuldade em controlar a espessura dos filmes de PCBM devido a dificuldades experimentais. O controle da espessura da camada eletroquímica (PMeT) é realizado através do tempo de crescimento do filme no substrato de ITO. Outro dispositivo estudado, tendo como camada ativa os mesmos materiais anteriores, possuía uma camada do polímero PMoT dopado,

investigando-se sua aplicação como ânodo em dispositivos fotovoltaicos. Um esquema desses dispositivos é mostrado na figura 3.19.

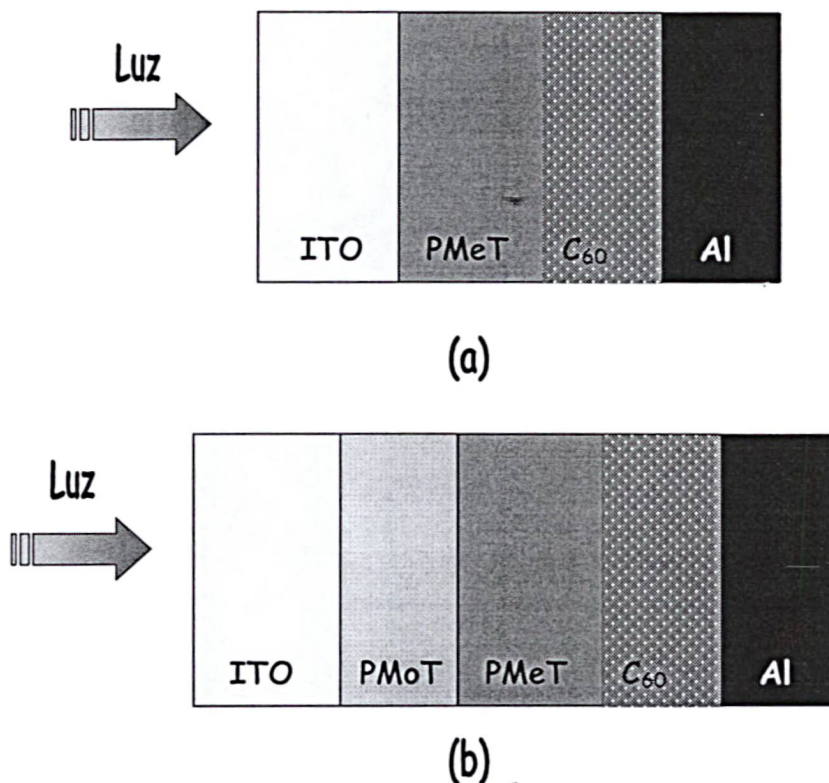


Figura 3.19. Esquema dos dispositivos tendo como camadas ativas polímeros sintetizados eletroquimicamente. (a) dispositivo bicamada e (b) dispositivo tricamada para investigar a utilização do polímero PMoT como ânodo.

Na figura 3.20, são mostrados os espectros de absorção normalizados de filmes do polímero PMeT e da bicamada PMoT/PMeT, ambos depositados sobre o eletrodo de ITO. Como referência da medida, utilizou-se substrato de ITO (limpo com acetona e água destilada).

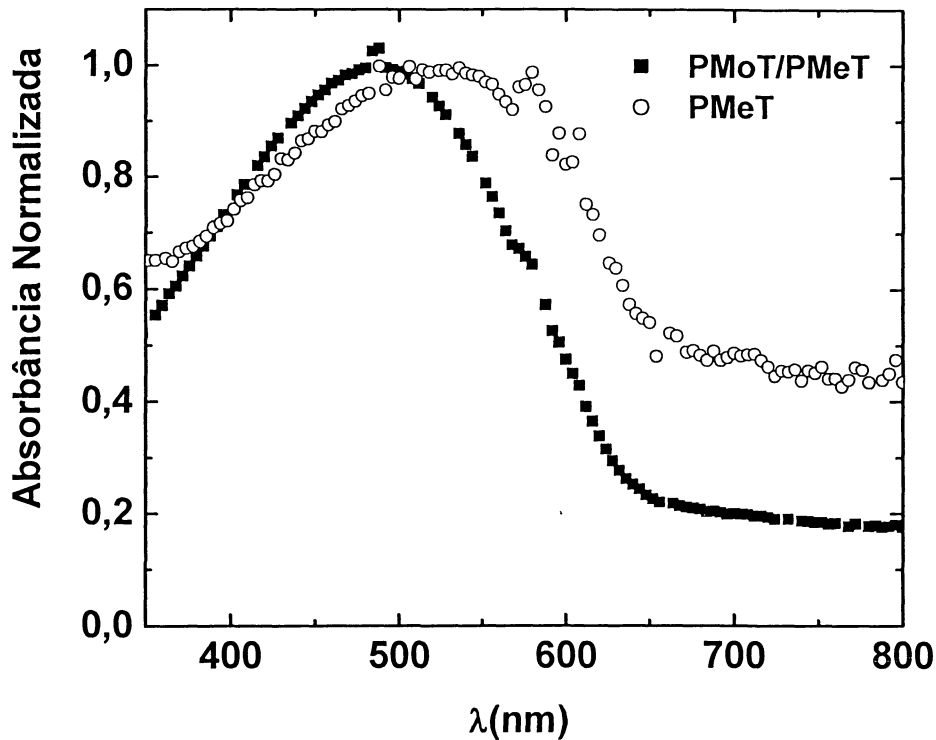


Figura 3.20. Espectro de absorção de filmes de PMeT e PMoT/PMeT tendo ITO como referência.

Na figura 3.21, são mostrados os espectros dinâmicos dos dispositivos ITO/PMeT/PCBM/Al e ITO/PMoT/PMeT/PCBM/Al, iluminados através do eletrodo de ITO. Observa-se desta figura, que o dispositivo mais eficiente é o ITO/PMoT/PMeT(20s)/PCBM/Al, onde a camada de PMeT foi depositada durante 20s, ou seja, aquele que possui a espessura da camada de PMeT mais fina.

Outro aspecto importante observado, é que o dispositivo com a camada intermediária de PMoT além de produzir o dispositivo mais eficiente, não desloca o pico de eficiência em relação ao dispositivo que não contém essa camada, indicando, que o polímero PMoT dopado está atuando como ânodo. Comparando-se os espectros de absorção dos materiais, a bicamada PMoT/PMeT possui seu espectro deslocado para o azul em relação ao PMeT.

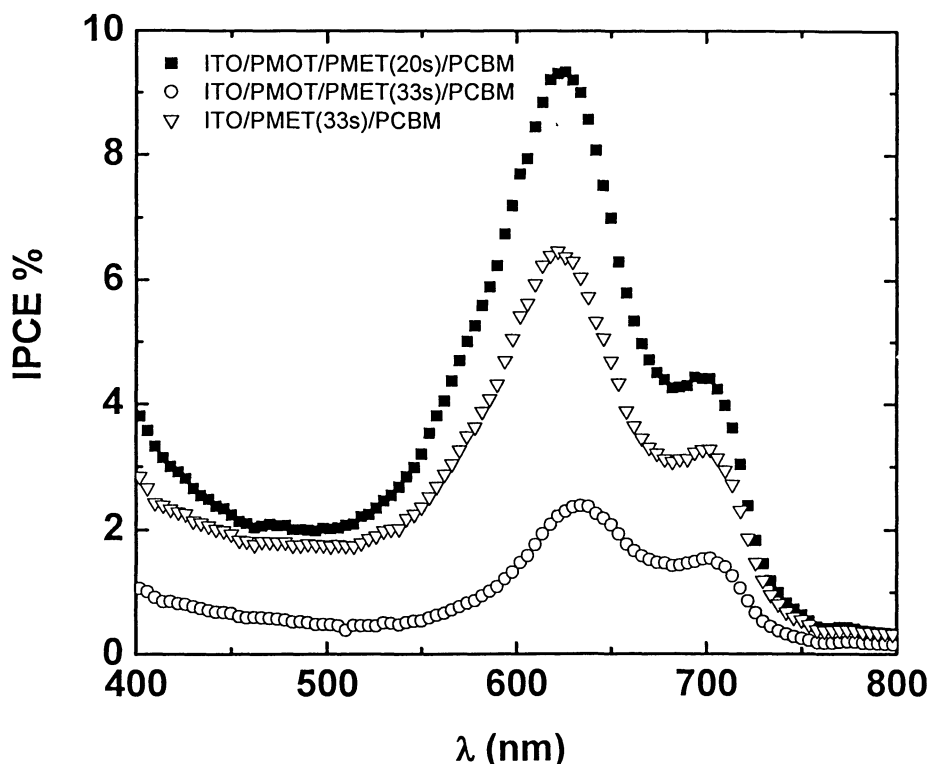


Figura 3.21. Espectro dinâmico dos dispositivos ITO/PMET/PCBM/Al e ITO/PMOT/PMET/PCBM/Al iluminados através do eletrodo de ITO.

Da figura 3.21, tem-se que o pico de IPCE está em aproximadamente em 625 nm, o que não corresponde ao pico de absorção dos materiais PMeT (522 nm) e do PCBM (353 nm). Isso pode indicar que está ocorrendo efeito de filtro [39], devido a espessura da camada de PMeT estar muito espessa. Esse também pode ser o motivo da eficiência quântica externa não apresentar valores muito altos.

A figura 3.22 mostra o espectro dinâmico das mesmas amostras da figura 3.21, mas dos dispositivos localizados onde as espessuras das camadas eletroquímicas são mais finas, devido à forma de crescimento do filme no substrato.

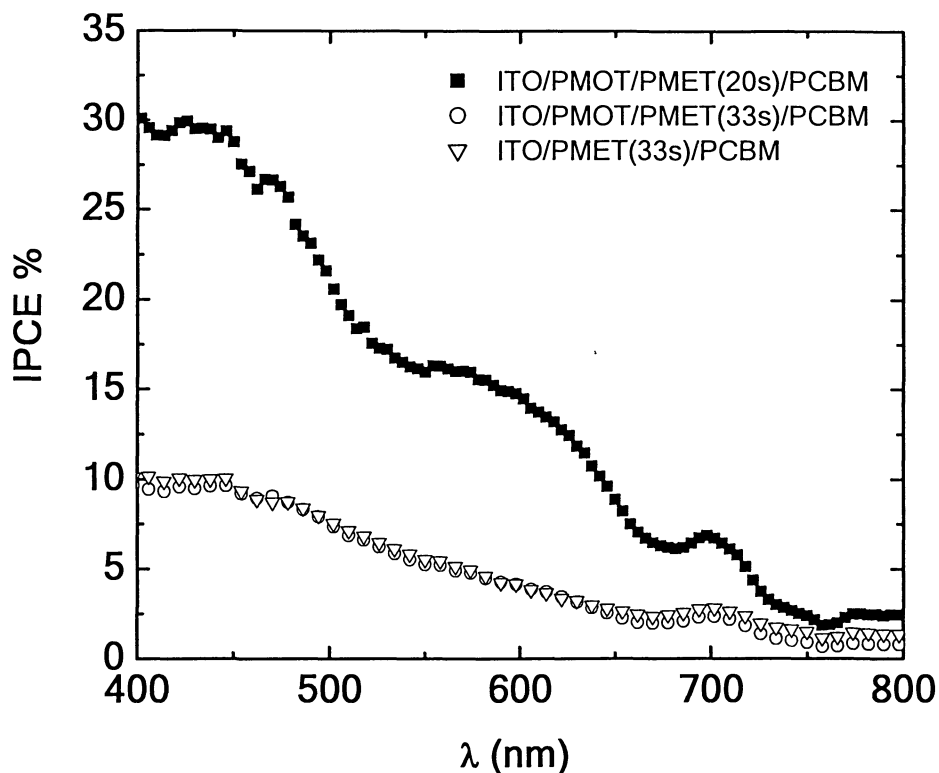


Figura 3.22. Espectro dinâmico dos dispositivos ITO/PMET/PCBM/Al e ITO/PMOT/PMET/PCBM/Al possuindo a espessura das camadas eletroquímicas mais finas que os dispositivos da figura 3.21.

Os dispositivos da figura 3.22 estão localizados na região superior da amostra, como mostrado na figura 3.23, onde a espessura do filme é menor, pois durante a síntese, essa região fica bem próxima a superfície do banho eletrolítico e ocorre uma variação da espessura do filme sobre o eletrodo.

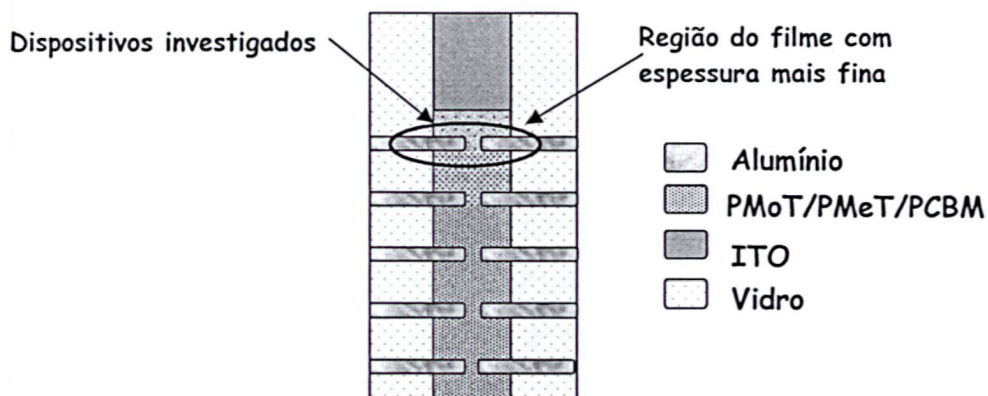


Figura 3.23. Região das amostras ITO/PMeT/PCBM/Al e ITO/PMoT/PMeT/PCBM/Al onde a espessura das camadas eletroquímicas são mais finas.

Medidas de densidade de corrente versus tensão de dispositivos ITO/PMeT/PCBM/Al e ITO/PMoT/PMeT/PCBM/Al foram realizadas no escuro e sob iluminação monocromática de 550 nm e intensidade de $0,1 \text{ W/m}^2$. Como ânodo, em todos os dispositivos, foi utilizado o eletrodo de ITO. Não se observou diferenças nas densidades de corrente no escuro e sob iluminação dos dispositivos da figura 3.21 (espessura das camadas eletroquímicas mais grossas) como pode ser visto na figura 3.24. Como a espessura total é grande, e a intensidade de radiação for pequena as curvas características no escuro e no claro coincidem.

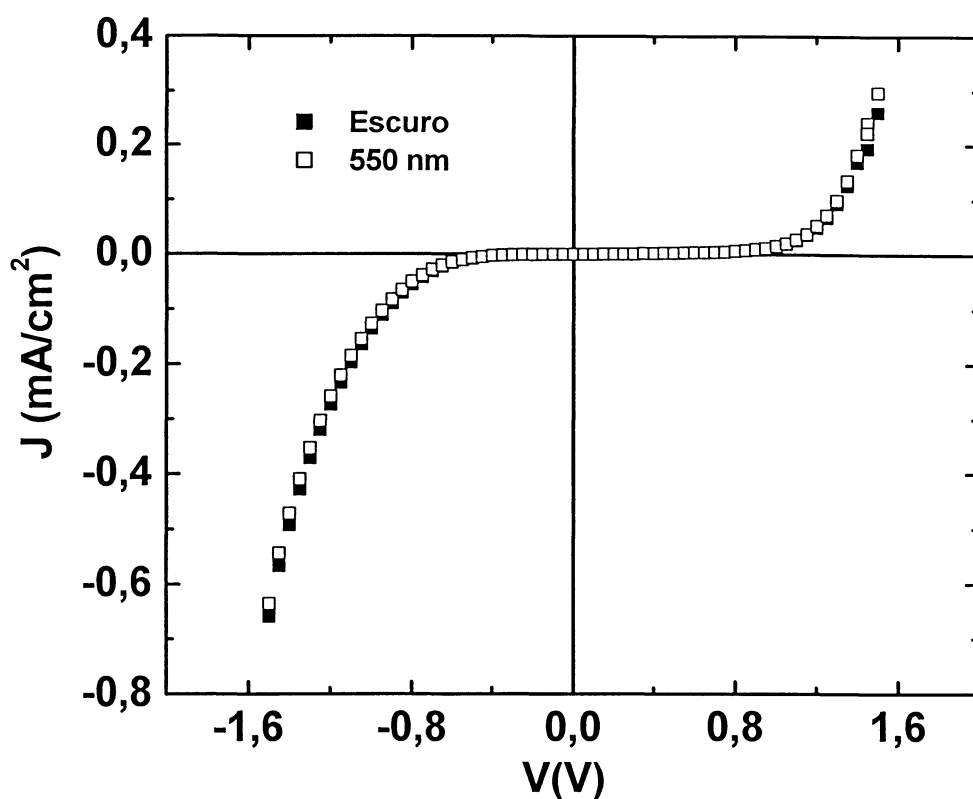


Figura 3.24. Corrente versus tensão no escuro (quadrados fechados) e sob iluminação monocromática de 550 nm (quadrados abertos) e intensidade de $0,1 \text{ W/m}^2$ de um dispositivo ITO/PMoT/PMeT(20s)/PCBM/Al mostrado na figura 3.21.

Para o dispositivo ITO/PMoT/PMeT(20s)/PCBM/Al mostrado na figura 3.22, a curva característica possui formato diferente do dispositivo com maior espessura da camada eletroquímica, como visto na figura 3.25. Além disso, esse dispositivo, apresenta uma diferença mais significativa das curvas no escuro e sob iluminação monocromática e também um maior valor de densidade de corrente.

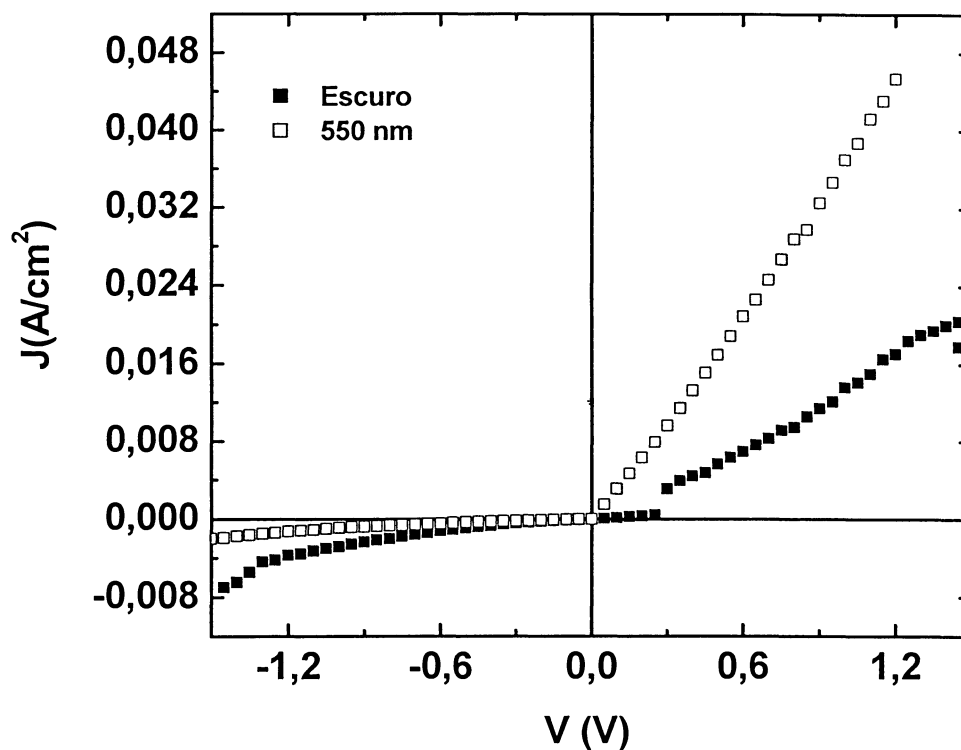


Figura 3.25. Corrente versus tensão no escuro (quadrados fechados) e sob iluminação monocromática de 550 nm (quadrados abertos) e intensidade $0,1 \text{ W/m}^2$ de um dispositivo ITO/PMoT/PMeT(20s)/PCBM/Al mostrado na figura 3.22.

Na figura 3.26 é mostrado o voltamograma cíclico dos polímeros PMeT e PMoT crescidos sobre eletrodo de ouro. Esse voltamograma foi realizado em uma célula eletroquímica de compartimento único com três eletrodos, como já descrito na seção 2.4.1. O eletrólito utilizado foi LiClO_4 0,1 mol/L em meio aquoso. Com essa técnica foi possível estimar a posição do nível de energia do HOMO dos materiais de acordo com o procedimento descrito em [74]. O valor encontrado para o PMeT foi 4,9 eV e para o PMoT 4,4 eV.

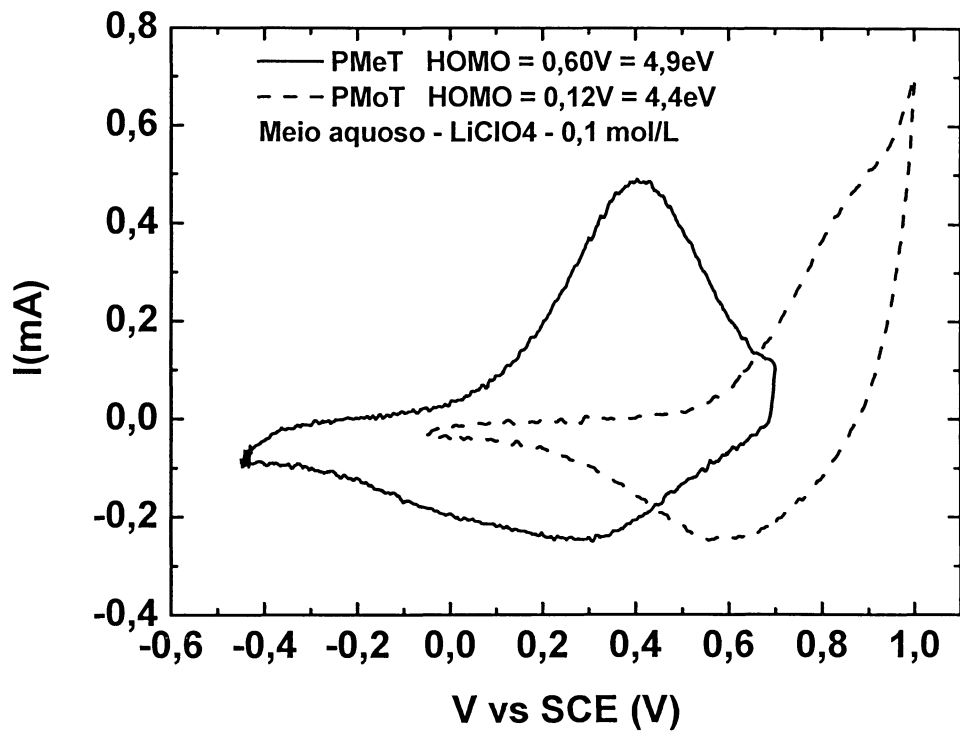


Figura 3.26. Voltamograma cíclico dos polímeros PMeT e PMoT crescidos sobre eletrodo de ouro. SCE= eletrodo de calomelano saturado (eletrodo de referência).

Capítulo 4

Conclusão

Nesta dissertação foram estudados dispositivos fotovoltaicos baseados heterojunção. Três sistemas foram investigados e as principais conclusões estão apresentadas a seguir.

Sistema P3HT/C₆₀

Os dispositivos do sistema P3HT/C₆₀ apresentaram altos valores de eficiência quântica externa (IPCE%). A densidade de corrente desses dispositivos aumenta à medida que a espessura da camada de polímero diminui. O melhor dispositivo foi aquele em que a espessura da camada polimérica era mais fina e seu IPCE foi de 55% em 450 nm.

O modelo elétrico descrito na seção 1.6 do capítulo 1, consegue descrever o comportamento dos dispositivos bicamadas P3HT/C₆₀. Nesse sistema, a camada com espessura variável era a do polímero, diferentemente do modelo aplicado nos dispositivos PEOPT/C₆₀ onde a camada variável era a do C₆₀.

A corrente elétrica em dispositivos monocamadas do polímero P3HT como camada ativa não é limitado por carga espacial, e também essas características são dependentes da temperatura.

Sistema PPV/PCBM

Os dispositivos PPV/PCBM nunca tinham sido investigados antes e mostraram resultados promissores, apresentando parâmetros importantes para aplicação em células solares como tensão de circuito aberto, corrente de curto

circuito, fator de preenchimento (48%) e eficiência de conversão monocromática (0,6%), com comprimento de onda de 450 nm e intensidade de 0,43 W/m².

Nesse sistema não se conseguiu aplicar o modelo elétrico utilizado no sistema anterior, pois esses dispositivos não seguiam a lei de Mott-Gurney, porém como visto anteriormente a densidade de corrente dos dispositivos aumenta à medida que a espessura da camada de PPV diminui.

A introdução da camada de PCBM apresentou resultados bem satisfatórios, pois a eficiência quântica externa aumentou de 1,5% para 10,5% em relação ao dispositivo tendo como camada ativa apenas o PPV em 450 nm.

Sistemas PMeT/PCBM e PMoT/PMeT/PCBM

A idéia de utilizar o polímero PMoT dopado como eletrodo funcionou, como pode ser analisado dos espectros dinâmicos, onde o dispositivo tendo a camada de PMoT não apresenta seu pico deslocado em relação ao dispositivo sem essa camada intermediária.

Os resultados apresentados por dispositivos baseados na síntese eletroquímica em conjunto com a molécula PCBM são iniciais, mas promissores, necessitando otimizar as espessuras dos filmes e também melhorar a sua morfologia.

Em resumo,

Observa-se com os resultados obtidos que não é simples modelar e entender o comportamento elétrico de sistemas bicamadas, pois à medida que o número de camadas aumenta o sistema torna-se mais complexo. Dos três sistemas estudados, em apenas em um deles foi possível identificar o regime que limita o transporte de cargas.

Sugestões para trabalhos futuros

Utilizar o polímero PMoT dopado como ânodo em outros sistemas em substituição ao polímero condutor mais usado PEDOT:PSS e também otimizar sua espessura.

Otimizar as espessuras dos filmes de PMeT e de PCBM. Também utilizar outros polímeros sintetizados eletroquimicamente como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos bicamadas.

No sistema PPV/PCBM, melhorar a morfologia dos filmes de PCBM e otimizar as espessuras tanto do PPV como do PCBM e modelar o comportamento elétrico deste sistema bem como do sistema PMoT/PMeT/PCBM obtendo dispositivos mais eficientes.

APÊNDICE A

Este trabalho foi realizado para caracterizar opticamente e eletricamente um novo derivado de PPV para ser utilizado como uma das camadas ativas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. No entanto, este material apresentou melhores resultados em dispositivos emissores de luz orgânicos como mostrado a seguir.

Propriedades elétricas de um novo derivado de PPV sintetizado eletroquimicamente e sua aplicação em dispositivos emissores de luz.

Fernanda Maria Nodari , Lucimara Stolz Roman
Programa Interdisciplinar de Pós Graduação em Engenharia (PIPE) da
Universidade Federal do Paraná

Rodolfo Luiz Patyk, Adriano Reinaldo Viçoto Benvenho, Ivo A. Hümmelgen
Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná

Eduardo K. C. Yoshikawa, Jonas Gruber
Instituto de Química da Universidade de São Paulo

Neste trabalho, caracterizou-se as propriedades ópticas e elétrica de um novo derivado de PPV, sintetizado eletroquimicamente, o poli(2-dodecanoilsulfanil-p-fenileno vinileno) (C₁₂OS-PPV), sua estrutura química é mostrada na figura 1. Também utilizou-se como camada ativa de dispositivos emissores de luz orgânicos (OLED's).

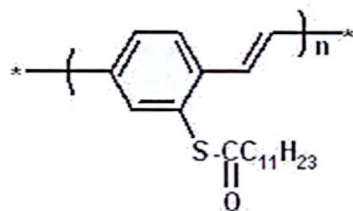


Figura 1. Estrutura química do polímero poli(2-dodecanoilsulfanil-p-fenileno vinileno) ($C_{12}OS-PPV$).

Experimental

Os dispositivos utilizados na caracterização elétrica foram confeccionados em estrutura sanduíche, como esquematizado na figura 2. O primeiro contato do sanduíche é o eletrodo de FTO (Flexitec), utilizado por ser condutor e transparente permitindo a saída de luz do dispositivo. Sobre esse eletrodo, é então depositado o polímero condutor PEDOT-PSS. Esse polímero é depositado por centrifugação de solução (70 μ L de solução com velocidade de rotação de 3000 rpm durante 30s). Após a deposição, o filme é colocado em estufa por 10min a 100 °C.

Para a deposição da camada ativa do dispositivo, fez-se filme por centrifugação de solução do polímero $C_{12}OS-PPV$ dissolvido em clorofórmio, com a concentração de 6mg/ml e a velocidade de deposição variando de 270 a 800 rpm para obter dispositivos com diferentes espessuras. A solução do polímero em clorofórmio foi filtrada com filtro de poro 0,2 μ m. Sobre o polímero é depositado o eletrodo de alumínio por evaporação térmica a vácuo.

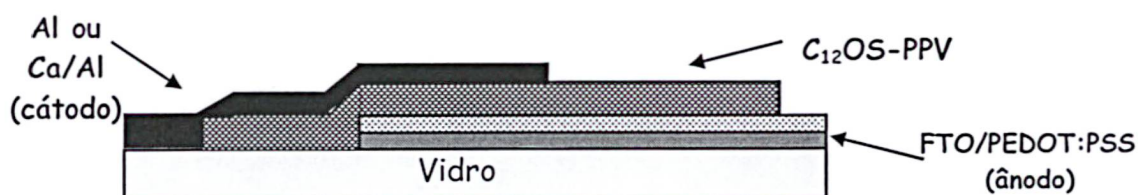


Figura 2. Estrutura dos dispositivos utilizados na caracterização elétrica e na fabricação dos LEDs.

Caracterização Elétrica

A curva característica J-V, mostrada na figura 3, do dispositivo FTO/PEDOT:PSS/C₁₂OS-PPV/Al foi obtida em atmosfera de nitrogênio e o circuito utilizado na coleta de dados foi o mesmo mostrado na seção 2.3.1 do capítulo 2.

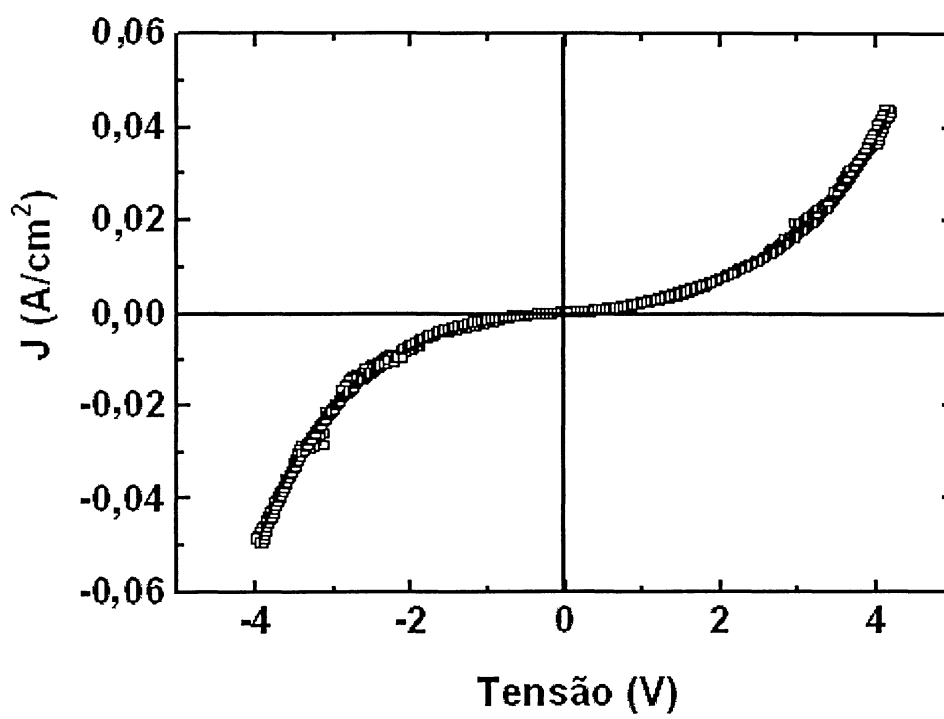


Figura 3. Densidade de corrente versus tensão aplicada do dispositivo FTO/PEDOT:PSS/C₁₂OS-PPV(50 nm)/Al.

Através da análise dessas curvas, foi possível obter o modelo elétrico de injeção de portadores positivos nesse polímero e obter o valor da mobilidade desses portadores. O modelo utilizado foi o de Injeção Termoiônica¹⁹, descrito pela equação A.1

¹⁹ J. Simmons, Phys. Rev. Lett. 25, 967 (1965).

$$J = qN_v\mu F \exp\left(\frac{-\varphi + \beta F^{1/2}}{KT}\right) \quad (\text{A.1})$$

Onde:

q : carga elementar; N_v : densidade de estados acessíveis para transporte de carga; μ : mobilidade dos portadores de carga; φ : barreira de energia na interface; K : constante de Boltzmann; T : temperatura absoluta; β : uma constante e F : campo elétrico.

Analisando-se a equação acima e mantendo-se a espessura e a tensão constante, obtém-se

$$\ln J = \ln\left(\frac{qN_v\mu V}{d}\right) + \left(\frac{-\varphi + \beta V^{1/2}/d^{1/2}}{K}\right) T^{-1} \quad (\text{A.2})$$

A partir da dependência da densidade de corrente com a temperatura, obtém-se o valor da barreira de energia na interface, $\varphi = 0,086 \text{ eV}$, com o coeficiente angular da reta de dispositivos FTO/PEDOT:PSS/C₁₂OS-PPV/Al com FTO polarizado positivamente, tensão constante de 1,3 V e espessura da camada de C₁₂OS-PPV de 100 nm, como é mostrado na figura 4.

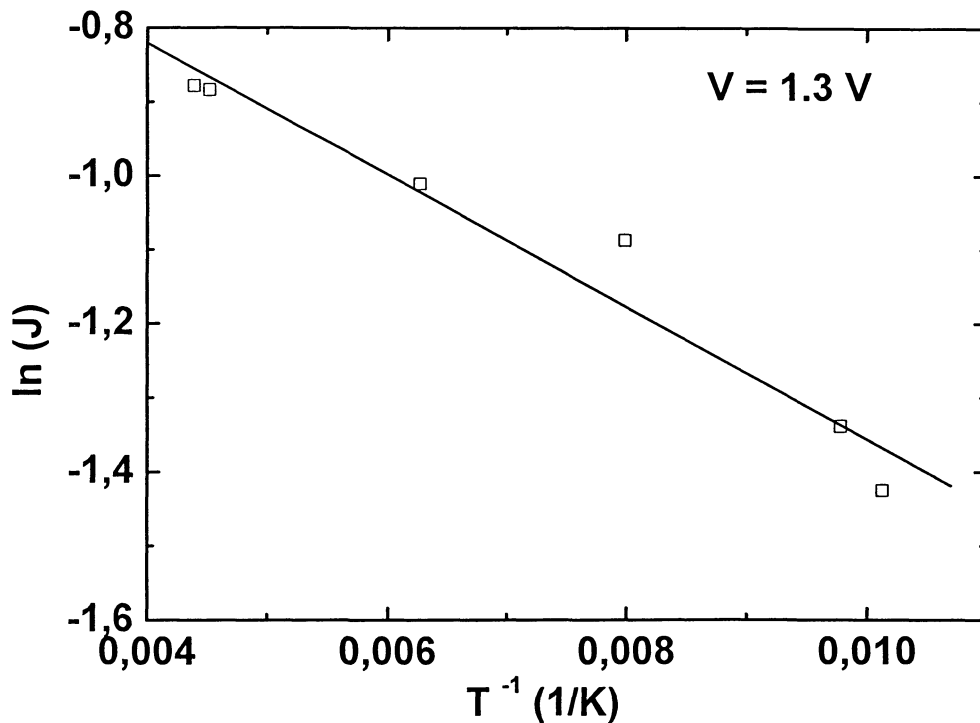


Figura 4. Dependência da densidade de corrente com a temperatura de um dispositivo FTO/PEDOT-PSS/C₁₂OS-PPV(100 nm)/Al com FTO polarizado positivamente e tensão constante de 1,3 V.

Novamente, analisando a equação de injeção termiônica e mantendo-se a espessura e temperatura constante, obtém-se:

$$\ln(J/V) = \ln\left(\frac{qN_v\mu}{d}\right) - \frac{\phi}{KT} + \frac{\beta}{KTd^{1/2}} V^{1/2} \quad (\text{A.3})$$

Da curva I-V na forma $\ln(J/V)$ versus $V^{1/2}$, Figura 5, para um dispositivo FTO/PEDOT-PSS/C₁₂OS-PPV/Al com FTO polarizado positivamente e espessura da camada de C₁₂OS-PPV de 110 nm, obtém-se do coeficiente linear da reta o valor da mobilidade dos portadores de carga positivos: $\mu \cong 1,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.s}$.

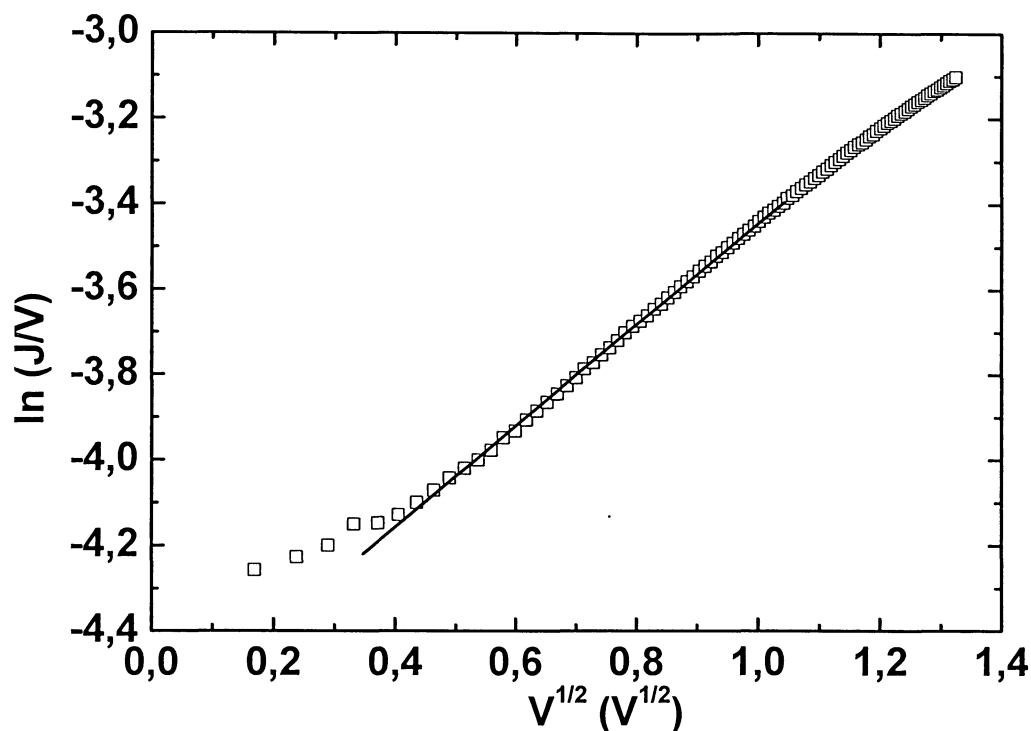


Figura 5. $I(V)$ na forma $\ln(I/V)$ versus $V^{1/2}$ para um dispositivo FTO/PEDOT:PSS/ C_{12} OS-PPV/Al com FTO polarizado positivamente e espessura da camada de C_{12} OS-PPV de 110 nm.

Caracterização Óptica

Para a caracterização óptica, foram obtidos os espectros de absorção e fotoluminescência de filmes do polímero depositados por “casting” sobre lâmina de vidro. Na figura 6, estão mostrados os dois espectros. Os picos de absorção e emissão estão em 282 nm e 506 nm respectivamente. Nessa mesma figura está inserido o espectro de eletroluminescência do dispositivo FTO/PEDOT:PSS/ C_{12} OS-PPV/Ca/Al com FTO polarizado positivamente.

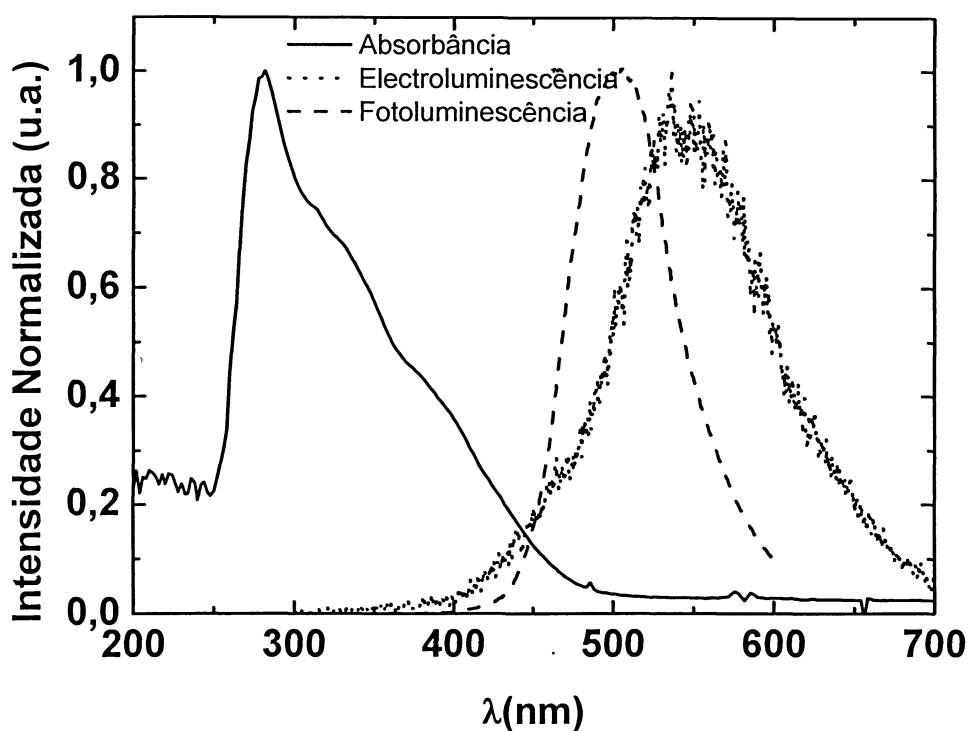


Figura 6. Espectros de Absorbância e Fotoluminescência de filmes de $C_{12}OS-PPV$ dissolvido em clorofórmio e depositado sobre vidro. Através do espectro de absorbância foi possível estimar a energia de Gap do polímero (2,4 eV) e espectro de Eletroluminescência de um dispositivo FTO/PEDOT:PSS/ $C_{12}OS-PPV$ /Ca/Al.

A partir do espectro de absorção do polímero foi possível obter o valor da lacuna de energia do polímero (GAP = 2,4 eV). Do espectro de fotoluminescência foram obtidas as coordenadas de cores do polímero $C_{12}OS-PPV$, que está localizado na região verde, como é mostrado na Figura 7.

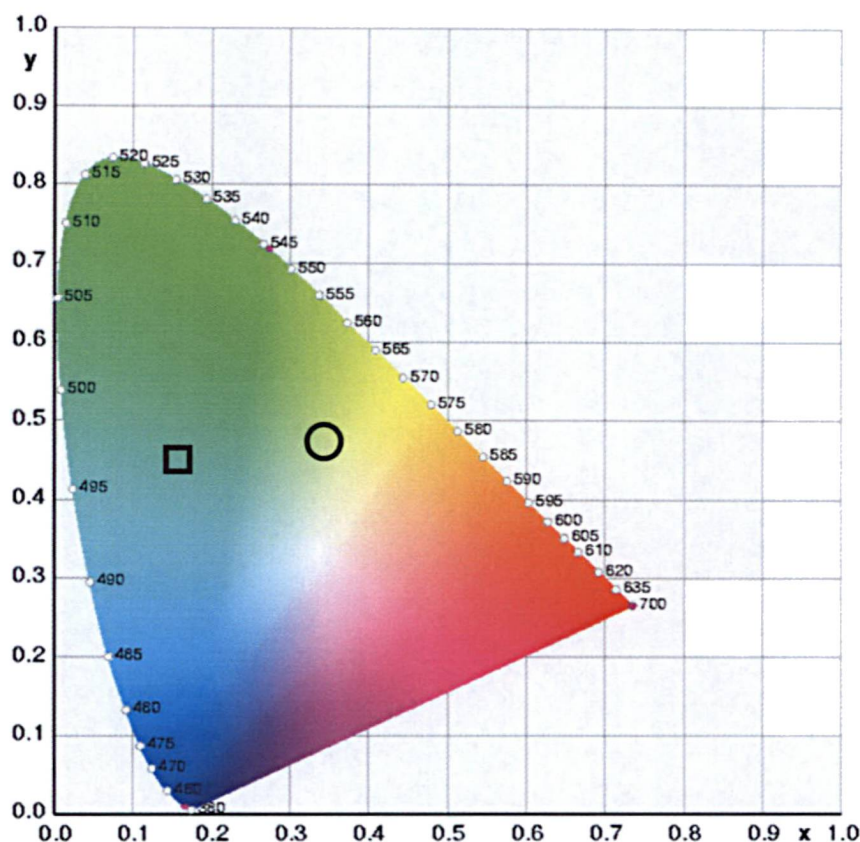


Figura 7. CIE Coordenada de cores do $C_{12}OS-PPV$: fotoluminescência ($x = 0.19$ $y=0.46$) ∇; eletroluminescência ($x=0.35$ $y= 0.49$) – .

Para estimar a localização dos níveis de energia do polímero $C_{12}OS-PPV$, utilizou-se a técnica de voltametria cíclica¹. O eletrodo de trabalho utilizado foi de ouro. Através deste voltamograma, estimou-se o valor do HOMO do polímero. O valor obtido para o HOMO foi de 4,6 eV e o voltamograma está mostrado na figura 8.

¹ L. Micaroni, F. C. Nart, I. A. Hümmelgen, *J. Solid. State Electrochem* **7**, 55 (2002).

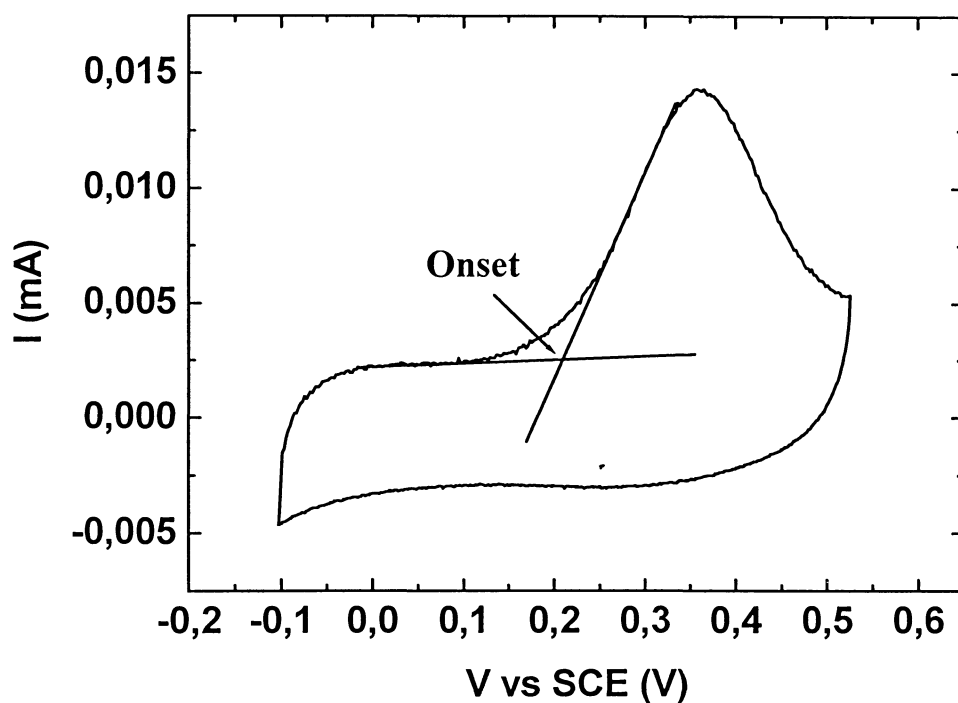


Figura 8. Voltamograma cíclico do C₁₂OS-PPV sobre substrato de ouro. Através desse voltamograma foi possível estimar o valor do potencial de ionização ($4,4 + 0,2 = 4,6$ eV).

Com as estimativas dos valores do HOMO e da energia de GAP do polímero, foi possível determinar a localização do LUMO ($4,6 - 2,4 = 2,2$ eV) e com isso, construir um diagrama dos níveis de energia do polímero como está ilustrado na figura 9.

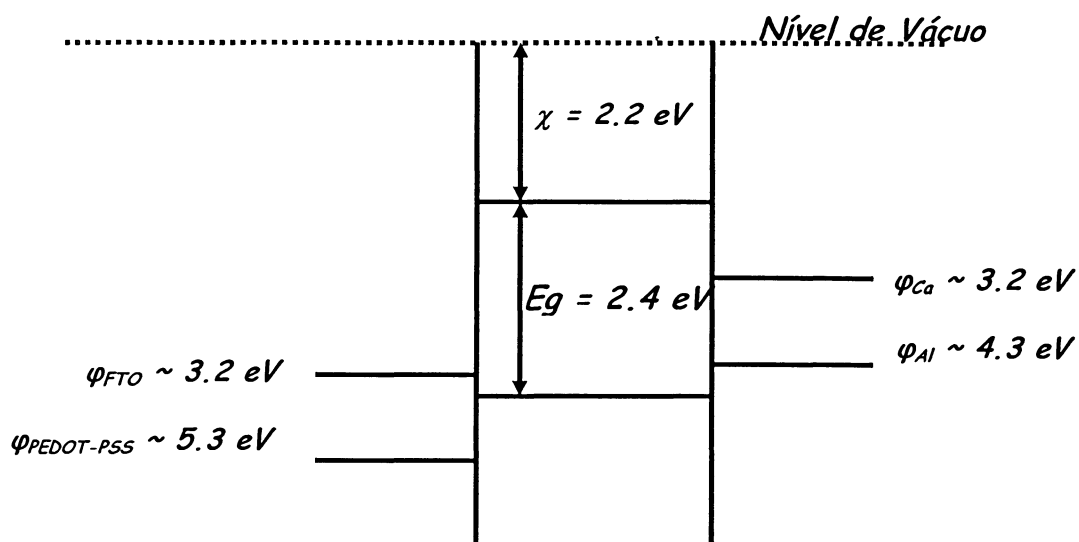


Figura 9. Diagrama estimado dos níveis de energia do polímero $C_{12}OS-PPV$ e as funções trabalho dos metais utilizados.

Caracterização dos Dispositivos Emissores de Luz

Os dispositivos emissores de luz foram confeccionados na mesma estrutura sanduíche, como mostrado na figura 2, com o segundo eletrodo Ca/Al.

A curva característica, corrente versus tensão, de dispositivos emissores de luz FTO/PEDOT:PSS/ $C_{12}OS-PPV$ /Ca/Al foram obtidas como mostrado na figura 10. O eletrodo FTO/PEDOT:PSS foi positivamente polarizado.

A curva de eletroluminescência versus tensão também foi obtida para o mesmo dispositivo da figura 10, como mostrado na figura 11, indicando que o dispositivo começa a emitir luz com uma tensão aplicada de aproximadamente 6V.

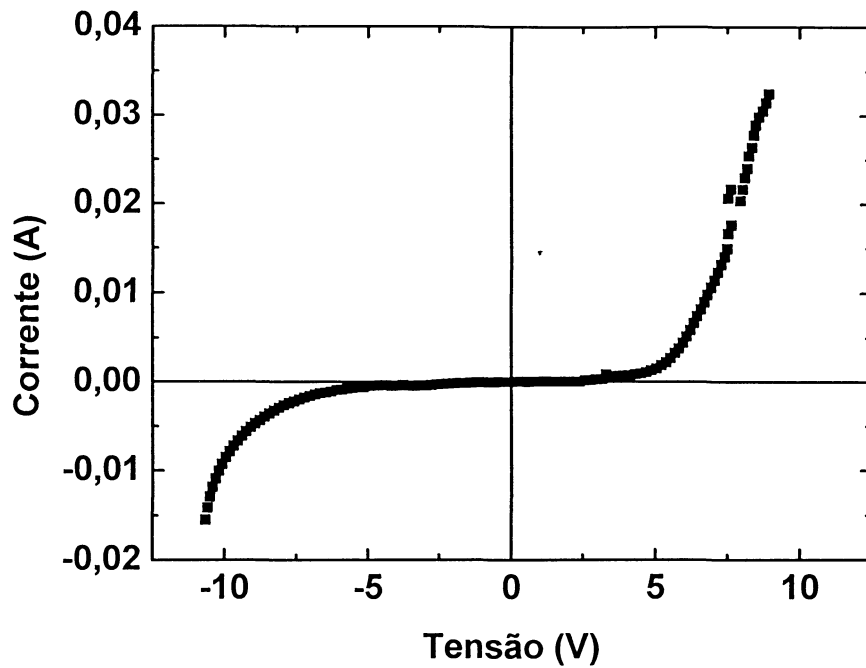


Figura 10. Curva característica corrente versus tensão de dispositivos FTO/PEDOT:PSS/C₁₂OS-PPV/Ca/Al com FTO como ânodo.

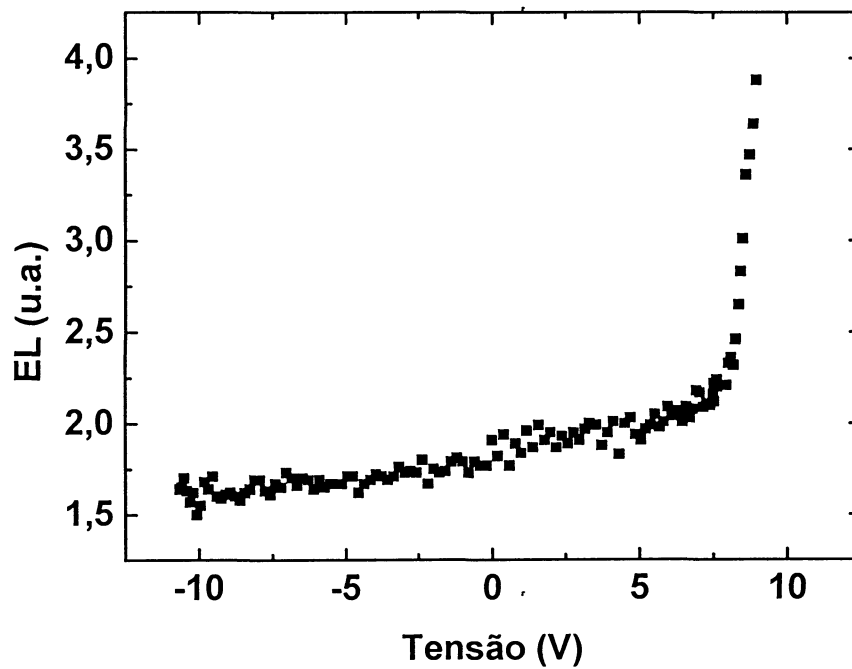


Figura 11. Eletroluminescência versus tensão de um dispositivo FTO/PEDOT:PSS/C₁₂OS-PPV/Ca/Al com FTO como ânodo.

APÊNDICE B

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS E CONGRESSOS

RESUMOS PUBLICADOS E PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS NACIONAIS DURANTE A REALIZAÇÃO DO MESTRADO.

1. XXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada
Realizado de 06 a 10 de maio de 2003, em Caxambu, MG - Brasil

Título do Trabalho: Caracterização elétrica do polímero conjugado DO-PPV (poli(deciloxi-p-fenileno-vinileno) e seu uso em dispositivos fotovoltaicos.

Autores: Fernanda Maria Nodari, Lucimara Stolz Roman, Ivo A. Hümmelgen, Eduardo K.C. Yoshikawa, Jonas Gruber,

2. XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada
Realizado de 04 a 8 de maio de 2004, em Poços de Caldas, MG - Brasil

Título do Trabalho: Caracterização óptica e elétrica de compósitos de polímeros conjugados sintetizados eletroquimicamente, e sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

Autores: Fernanda Maria Nodari, Lucimara Stolz Roman, Regina Maria Queiroz de Mello, Carla Daniele Canestraro, Ivo Alexandre Hümmelgen

Título do Trabalho: Propriedades elétricas de um novo derivado de PPV sintetizado eletroquimicamente e sua aplicação em dispositivos emissores de luz.

Autores: Fernanda Maria Nodari, Lucimara Stolz Roman, Rodolfo Luiz Patyk, Adriano Reinaldo Viçoto Benvenho, Ivo A. Hümmelgen, Eduardo K.C. Yoshikawa, Jonas Gruber

RESUMOS PUBLICADOS EM EVENTOS INTERNACIONAIS DURANTE A REALIZAÇÃO DO MESTRADO.

3. International Workshop on Spintronics and Nanomagnetism

Realizado de 3 a 5 de novembro de 2004, em Curitiba - PR- Brasil

Título do Trabalho: Bi-layers photovoltaic devices based on PPV/Fullerene derivatives.

Autores: F.M.Nodari, L.S.Roman, M.Koehler

4. Brazilian MRS Meeting 2004 -III Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais

Realizado de 10 a 13 de outubro de 2004, em Foz do Iguaçu - PR - Brasil

Título do trabalho: Polymer/Fullerene Photovoltaic Devices: Optimization and Characterization.

Autores: F.M. Nodari, M. Koehler, L.S. Roman

5. Brazilian MRS Meeting 2003 -II Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais

Realizado de 26 a 29 de outubro de 2003, no Rio de Janeiro - RJ - Brasil

Título do trabalho: Characterization of a new electrochemically synthesized derivatives of poly p-phenylene vinylene.

Autores: Fernanda Maria Nodari, Lucimara Stolz Roman, Adriano Reinaldo Viçoto Benvenho, Ivo A. Hümmelgen, Eduardo K.C. Yoshikawa, Jonas Gruber

Referências Bibliográficas

- [1] C. K. Chiang, C. R. Finche, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Lois, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
- [2] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colanere, A. J. Heeger, *Nature* **357**, 477 (1992).
- [3] Y. Li, Y. Cao, J. Gao, D. Wang, G. Yu, A. J. Heeger, *Synth. Metals* **99**, 243 (1999).
- [4] C. Qiu, H. Chen, M. Wong, H. S. Kwok, *Synth. Metals* **140**, 101 (2003).
- [5] Q. Xu, J. Ouyang, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 23 (2003).
- [6] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, *Science* **265**, 1684 (1994)
- [7] Y. Yang and A. J. Heeger, *Nature* **372**, 344 (1994).
- [8] Z. Bao, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 4108 (1996).
- [9] L. S. Roman, M. Berggren, O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3557 (1999).
- [10] N. Tessler, G. J. Denton, R. H. Friend, *Nature* **382**, 695 (1966).
- [11] F. Hide, M. Diaz-Garcia, B. Schwartz, M. Andersson, P. Qibing, A. J. Heeger, *Science* **273**, 1833 (1996).
- [12] L. S. Roman, W. Mammo, L. A. A. Pettersson, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Materials* **10**, 774 (1998).
- [13] G. Yu, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **78**, 4510 (1995)
- [14] M. Granström, K. Petrisch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend, *Nature* **395**, 257 (1998).
- [15] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Func. Materials* **11**, 15 (2001).
- [16] R. M. Q. Mello, E. C. Azevedo, A. Meneguzzi, M. Aguiar, L. Akcelrud, I. A. Hümmelgen, *Macromol. Mater. Eng.* **287**, 466 (2002).
- [17] L. P. Ma, W. J. Yang, Z. Q. Xue, S. J. Pang, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 850 (1998).
- [18] P. W. Atkins, *Physical Chemistry Sixth Edition* (Oxford University Press, 1990).
- [19] M. Granström, *Macromolecular Microstructures*, Dissertation nº 432, Linköping Studies in Science and Technology (1996).
- [20] L. Pietronero, *Synth. Metals* **8**, 225 (1983).

-
- [21] Y. W. Park, A. Denenstien, C. K. Chiang, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, *Sol. State. Comm* 29, 747 (1979)
- [22] S. Roth, *One-Dimensional Metals* (VCH Weinheim, 1995).
- [23] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Process in Non-Crystalline Materials* (Clarendon, Oxford, 1979).
- [24] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. F. Smalley, *Nature* 318, 162 (1985).
- [25] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* 347, 354 (1990).
- [26] K. Yoshino, X. H. Yin, K. Muro, S. Kiyomatsu, S. Morita, A. A. Zakhidov, et al., *Jpn J Appl Phys* 32, 357 (1993).
- [27] A. B. Dalton, S. Collins, E. Munoz, J. M. Razal, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, et al., *Nature* 423, 703 (2003).
- [28] J. Shinar, Z. V. Vardeny, Z. H. Kafafi, editors, *Optical and electronic properties of fullerenes and fullerene-based materials* (Marcel Dekker; 2000.).
- [29] R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, D. C. Lorents, *J Phys Chem* 97, 3379 (1993).
- [30] R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* 363, 685 (1993).
- [31] F. Diederich, C. Thilgen. *Science* 271, 317 (1996).
- [32] M. Prato, *J Mater Chem* 7, 1097 (1997).
- [33] F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftici, *Adv. Funct. Mater* 13, 85 (2003).
- [34] P. Schilinsky, C. Waldauf, J. Hauch, C. J. Brabec, *Thin Solid Films* 451-452, 105 (2004).
- [35] D. Chirvase, Z. Chiguvare, M. Knipper, J. Parisi, V. Dyakonov, J. C. Hummelen, *Synth. Metals* 138, 299 (2003).
- [36] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater* 11, 15 (2001).
- [37] C. Wanga, Z. Guob, S. Fua, W. Wu, D. Zhu, *Prog. Polym. Sci.* 29, 1079 (2004).
- [38] L. S. Roman, *Organic Photodiodes*, Dissertation n° 619, Linköping Studies in Science and Technology (2000).
-

-
- [39] S. M. Rezende, *Materiais e Dispositivos Eletrônicos* (Editora Livraria da Física, 2004)
- [40] (A) A. E. Becquerel, *Compt. Rend. Acad. Sci.* 9, 145 (1839).
(B) A. E. Becquerel, *Compt. Rend. Acad. Sci.* 9, 561 (1839).
- [41] (A) W. Smith, *Nature* 7, 303 (1873).
(B) W. G. Adams, R. E. Day, *Proc. R. Soc. London* 25, 113 (1876).
- [42] A. Pochettino, *Acad. Lincei Rend.* 15, 355 (1906).
- [43] M. Volmer, *Ann. Physik* 40, 775 (1913).
- [44] P. M. Borsenberger, D. S. Weiss, *Organic Photoreceptors For Imaging Systems* (Marcel Dekker, New York, 1993).
- [45] R. H. Bube, *Photoconductivity of Solids* (Wiley, New York, 1960).
- [46] G. A. Chamberlain, *Sol. Cells* 8, 47 (1983).
- [47] H. Spanggaard, F. C. Krebs, *Sol. Energy. Mater. & Solar Cells* 83, 125 (2004).
- [48] S. Tokito, M. Suzuki, F. Sato, M. Kamachi, K. Shirane, *Org. Electronics* 4, 105 (2003).
- [49] M. G. Harrison, J. Grüner, G. C. W. Spencer, *Phys. Rev. B* 55, 7831 (1997).
- [50] C. J. Brabec, *Sol. Energy. Mater. & Sol. Cells* 83, 273 (2004).
- [51] M. K. H. Bhuiyan, T. Mieno, *Thin Solid Films* 441, 187 (2003).
- [52] N. S. Sariciftici, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wuld, *Science* 258, 1474 (1992).
- [53] N. S. Sariciftici, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, F. Wuld, *Appl. Phys. Lett.* 62, 585 (1993).
- [54] C. D. Canestraro, Dissertação de Mestrado (Departamento de Física), Universidade Federal do Paraná (2004).
- [55] G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, J. C. Scott, *J. Appl. Phys.* 84, 1583 (1998).
- [56] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, D. G. Lidzey, *J. Appl. Phys.* 82, 6326 (1997).
- [57] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, J. J. M. Vlegaar, *Appl. Phys. Lett.* 68, 3308 (1996).
- [58] G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, C. Scott, *Physical Review B* 58, R13411 (1998).
-

-
- [59] P. N. Murgatroyd, *J. Phys. D* 3, 151 (1970).
- [60] M. Koehler, L. S. Roman, O. Inganäs, M. G. E. da Luz, *J. Appl. Phys.* 92, 5575 (2002).
- [61] V. Nikitenko, H. Bässler, *J. Appl. Phys.* 90, 1823 (2001).
- [62] M. A. Lampert, P. Mark, *Current Injection in Solids* (Academic, New York, 1970).
- [63] N. S. Sariciftici, A. J. Heeger, in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers* (Ed: H. S. Nalwa), Wiley, New York 1997, 1, 437.
- [64] L. S. Roman, W. Mammo, L. A. A. Pettersson, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Mater.* 10, 774 (1998).
- [65] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, (North-Holland, New York 1977).
- [66] A. C. Arias, *Caracterização de filmes finos de óxido de estanho e sua utilização em diodos emissores de luz orgânicos*. (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal do Paraná (1997).
- [67] G. Bradshaw, A. H. Hughes, *Thin Solid Films* 33, L5 (1976).
- [68] R. Toniolo, I. A. Hümmelgen, *Macromol. Mater. Eng.* 289, 311 (2004).
- [69] L. S. Roman, *Investigação das propriedades Elétricas do PPV (Poli p-fenileno vinileno) e de Interfaces PPV/Metal* (dissertação de Mestrado - Curitiba, 1995)
- [70] K. Gurunathan, A. V. Murugan, R. Marimuthu, U. P. Mulik, D. P. Amalnerkar, *Mater. Chem. and Phys* 61, 173 (1999).
- [71] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa em J. S. Miller (Ed.) *Extended Linear Chain Compounds*. Vol 3, Plenum Press. New York (1982)
- [72] R. Valaski, *Investigação do potencial fotovoltaico de dispositivos tendo como camada ativa filmes poliméricos eletroquimicamente sintetizados*. (Tese de Doutorado - Curitiba, 2004).
- [73] R. W. C. Li, *Novos poli(p-xililenos)s e poli(p-fenilenos) obtidos via quinodimetanos gerados catodicamente*. (Tese de Doutorado- IQ-USP, São Paulo, 2002).
- [74] L. Micaroni, F. C. Nart, I. A. Hümmelgen, *J. Solid State Electrochem* 7, 55 (2002).
-

-
- [75] R. Valaski, A. F. Bozza, L. Micaroni, I. A. Hümmelgen, J. *Solid State Electrochem.* 4, 390 (2000).
- [76] L. S. Roman, R. M. Q. Mello, F. Cunha, I. A. Hümmelgen, *J. Solid State Electrochem.* 8, 118 (2004).
- [77] D. Chirvase, Z. Chiguvare, M. Knipper, J. Parisi, V. Dyakonov, J. C. Hummelen, *J. Appl. Phys* 93, 3376 (2003).
- [78] Z. Chiguvare, J. Parisi, V. Dyakonov, *J. Appl. Phys* 94, 2440 (2003)