

PATRICK LANDAL ATHAYDE

Alteração Controlada de Interfaces entre Óxidos Condutores Transparentes e Polímeros Conjugados em Dispositivos Fotovoltaicos por meio da Deposição de Nanocamadas

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais – PIPE, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná

Orientador:
Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen

Curitiba

2010

Dedico este trabalho à
Ziberth Collaço da Silveira

Agradecimentos

Na execução deste trabalho, a participação de algumas pessoas e entidades foram essencial para sua concretização e a elas devo meu agradecimento:

- Ao professor Ivo Alexandre Hümmelgen pela orientação, seriedade e profissionalismo durante estes dois anos de trabalho;
- Aos professores Cyro Ketzer Saul e Marco Antônio Coelho Berton pelas correções sugeridas durante a qualificação;
- Aos professores Koiti Araki e Marlus Koehler pelas correções sugeridas na defesa de mestrado;
- Ao grupo de dispositivos optoeletrônicos orgânicos (GOOD) pelo auxílio e ensinamentos, especialmente à Wagner Souza Machado pela amizade, companheirismo e discussão dos resultados;
- Aos amigos Cláudio Roberto da Silva, pelo auxílio e manutenção de equipamentos, sem os quais não seria possível continuidade; Roberto Mendes e João Carlos Barumby, que me acompanharam durante esta jornada e comigo estiveram grande parte do tempo;
- Aos professores e amigos Sérgio Leal e Adnielson Silva, por acompanharem parte do processo, conversas fiadas, descontração e divertidas capelas;
- Aos meus pais Denilson Dezonet Athayde e Edenir da Silveira Athayde, por serem meus exemplos e mostrarem o rumo que não devo seguir;
- Ao programa de pós-graduação em física;
- Ao programa de pós-graduação em engenharia e ciências dos materiais pelo suporte e bolsa de estudos em especial à Edson Luiz da Silva;
- E, à razão de minha felicidade, o amor da minha vida, minha esposa, amiga, companheira, Ana Paula Paitach pelo companheirismo, paciência, palavras de incentivo, carinho e atenção, sem isso tal trabalho não seria possível;
- Aos amigos e parentes que aqui não foram citados, mas que de alguma forma contribuíam para execução;
- À Deus.

Lista de Abreviaturas

V_{oc} = Tensão de circuito aberto (*“Open Circuit Voltage”*)

I_{sc} = Corrente de Curto Circuito (*“Short Circuit Current”*)

J_{sc} = Densidade de Corrente de Curto Circuito (*“Short Circuit Density Current”*)

F.F. = Fator de Preenchimento (*“Fill Factor”*)

C_{60} = Fulereo C_{60} (*“Buckminster Fullerene”*)

HOMO = Orbital Molecular Mais Alto Ocupado (*“Highest Occupied Molecular Orbital”*)

LUMO = Orbital Molecular Mais Baixo Desocupado (*“Lowest Unoccupied Molecular Orbital”*)

AM 1,5 = Massa de Ar 1,5 vezes a espessura da atmosfera (*“Air Mass 1,5”*)

FTO = Óxido de Estanho dopado com Flúor (*“Fluored Tin Oxide”*)

ITO = Óxido de Estanho dopado com Índio (*“Indium doped Tin Oxide”*)

LED = Diodo Emissor de Luz (*“Light-Emitting Diode”*)

PCE = Eficiência de Conversão de Potência (*“Power Conversion Efficiency”*)

IPCE = Eficiência de Corrente por Fóton Incidente (*“Incident Photon to Current Efficiency”*)

V_2O_5 = Pentóxido de Vanádio

PEDOT:PSS = Poli (3,4 – Etilenodioxitiófenos): Poli (4 - Estirenosulfonato)
(*“Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)”*)

P3HT = Poli (3 – Hexil Tiofeno) (*“Poly (3 - Hexylthiophene)”*)

HCl = Ácido Clorídrico

$CHCl_3$ = Clorofórmio

H_2O = Água

NCM = Nanocamada metálica

OCT = Óxido Condutor Transparente

Lista de figuras

Figura 1.1: Curva típica para dispositivos fotovoltaicos indicando parâmetros para determinação de seu fator de preenchimento.	12
Figura 2.1: Espectro solar para AM 0 (amarelo) e AM 1,5 (vermelho). A linha em destaque refere-se à radiação de corpo negro.....	15
Figura 2.2: Ligação dupla entre dois átomos de carbono. Os orbitais híbridos sp^2 se sobrepõe frontalmente para a formação de uma ligação σ orbitais remanescentes p_z , formam a ligação π por aproximação lateral.	16
Figura 2.3: Representação esquemática do espectro óptico de moléculas orgânicas em diferentes situações.....	18
Figura 2.4: Diagrama de energia de orbitais moleculares em uma dupla ligação entre átomos de carbonos. A diferença de energia entre os orbitais ligante e antiligante é maior em uma ligação σ	20
Figura 2.5: Dispositivos de (a) heterojunção de volume (“bulk heterojunction”) e (b) bicamada.	21
Figura 2.6: Esquema de montagem do dispositivo fotovoltaico usado nesta dissertação. Utilizados	22
Figura 2.7: Esquema de formação do par elétron-buraco (“electron-hole”), após absorção de fótons de energia igual ou superior à energia de gap do semiconductor orgânico.	22
Figura 2.8: Esquema representando algumas das componentes influenciadoras na eficiência do dispositivo fotovoltaico considerando que o mesmo tenha funcionamento similar a um diodo.....	23
Figura 2.9: Representação de dispositivo fotovoltaico submetido a quatro diferentes situações, onde o valor da tensão aplicada é variável.....	26
Figura 2.10: Esquema representando uma curva ideal para célula fotovoltaica sob iluminação.	27
Figura 3.1: Moléculas de Poli (3,4- etilenodioxitiofeno) e Poli (4-estirenosulfonato) (PEDOT e PSS respectivamente).....	30
Figura 3.2: Molécula de P3HT.....	30
Figura 3.3: Molécula de Fulereo C60.	31

Figura 3.4: Esquema de corrosão, em (a) a lâmina cortada nas dimensões citadas. Em (b) o formato da corrosão e em (c), a amostra já montada com os quatro eletrodos de alumínio.....	34
Figura 3.5: Esquema de evaporação de materiais	35
Figura 3.6: Dispositivo em sua forma final (vista lateral).	37
Figura 3.7: Esquema de medida da espessura no perfilômetro Dektak 3.....	38
Figura 3.8: Esquema de montagem das medidas elétricas sobre o dispositivo	39
Figura 4.1: Imagem AFM para nanocamada metálica de paládio.	41
Figura 4.2: Imagem AFM para nanocamada metálica de níquel.....	42
Figura 4.3: Imagem AFM para nanocamada metálica de ouro.....	42
Figura 4.4: Imagem AFM para FTO.	43
Figura 4.5: Gráficos I x V para análise pela definição da seção 2.4.2.....	44
Figura 4.6: Diagrama de energia ilustrando as funções trabalho dos materiais usados e os níveis de HOMO e LUMO para o P3HT e o C ₆₀	45
Figura 4.7: Esquema de montagem do dispositivo com V ₂ O ₅	47
Figura 4.8: Gráfico I x V: dispositivo FTO/PEDOT:PSS/P3HT/C ₆₀ /V ₂ O ₅ /Al	48
Figura 4.9: Gráfico I x V: FTO/Au/PEDOT:PSS/P3HT/C ₆₀ /V ₂ O ₅ /Al.	49
Figura 4.10: Diagrama de níveis de energia para os materiais utilizados	49

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Evolução do conhecimento em fotovoltaicos.....	14
Tabela 3.1: Quantidades de metais para deposição das nanocamadas.	35
Tabela 3.2: Valores para as espessuras dos materiais trabalhados	38
Tabela 4.1: Resumo dos resultados obtidos a partir de gráficos como os apresentados na figura (4.1) sob iluminação de AM 1,5 simulação solar... ..	44
Tabela 4.2: Comparação de resultados entre dispositivos sem e com a nanocamada de V_2O_5	47
Tabela 4.3: Comparação de resultados entre dispositivos com e sem nanocamada de V_2O_5 para dispositivos que possuem a NCM.	48

Sumário

Resumo.....	ix
Abstract.....	x
1. Apresentação.....	2
2. Introdução	
2.1. Histórico.....	4
2.2. Materiais Orgânicos.....	6
2.3. Radiação Solar.....	10
2.4. Arquitetura de dispositivos fotovoltaicos orgânicos.....	11
2.5. Física de dispositivos fotovoltaicos orgânicos.....	12
3. Métodos Experimentais	
3.1. Materiais Utilizados.....	20
3.2. Preparação de Amostras.....	23
3.3. Medição de Espessura.....	28
3.4. Medidas Elétricas.....	29
4. Resultados e Discussões	
4.1. Nanocamadas Metálicas.....	31
4.2. Pentóxido de Vanádio (V_2O_5).....	37
5. Conclusões.....	42
6. Referências.....	43

RESUMO

Neste trabalho será investigada a influência de nanocamadas metálicas depositadas na interface entre um óxido condutor transparente e polímeros conjugados. O objetivo é ter o controle das resistências em série e de fuga (shunt) de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, visando melhorar sua eficiência. Três metais foram selecionados para serem depositados nesta nanocamada: ouro, níquel e paládio, devido a sua alta função trabalho que é próxima ao valor de HOMO ("Highest Occupied Molecular Orbital", ou mais alto orbital molecular ocupado) do polímero conjugado facilitando na injeção de buracos. A deposição das nanocamadas foi efetuada através de evaporação, sendo sua espessura da ordem de 0,5 nm. A caracterização elétrica dos dispositivos fotovoltaicos mostrou que é possível melhorar a eficiência de dispositivos orgânicos com a deposição de nanocamada metálica, sendo o melhor resultado obtido para a camada de ouro.

ABSTRACT

In this work are investigated the influence of metallic nanolayers deposited at the interface between transparent conductor oxide and conjugated polymers. The goal is to control the series and shunt resistances of organic photovoltaic devices, to improve the efficiency. Three metals were selected to be deposited in the nanolayer: gold, nickel and palladium, due to the high work function that is close to the value of HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) facilitating the injection of holes. The deposition of nanolayers was made by evaporation, having a thickness of 0.5 nm. Electrical characterization of the photovoltaic devices showed improvement of the efficiency of organic devices with the deposition of metallic nanolayer, the best result being obtained for the gold layer.

1. Apresentação

Dispositivos fotovoltaicos orgânicos vêm despertando interesse como forma de se obter energia limpa, pela escassez dos recursos naturais utilizados na produção de energia, tal como petróleo entre outros. Se comparados com os primeiros dispositivos orgânicos reportados [1], os dispositivos atuais apresentam significativo incremento de desempenho, tanto em suas características elétricas [2], quanto em relação à durabilidade.

Polímeros conjugados orgânicos apresentam certas vantagens sobre compostos inorgânicos fotovoltaicos tais como: fácil síntese, baixo custo, podem ser depositados sobre substrato flexível e possuem alta resistência mecânica.

Dentre as diversas famílias de polímeros conjugados utilizados em dispositivos fotovoltaicos, os derivados de politiofeno estão em destaque [3-5], por apresentarem tendência à baixa degradabilidade, se comparada à de outros polímeros conjugados, quando em uso em ambiente não controlado, típico de aplicações fotovoltaicas.

Uma característica bastante comum de dispositivos fotovoltaicos baseados em derivados de politiofenos, independente do eletrodo de óxido condutor transparente utilizado, é o baixo fator de preenchimento e baixa corrente de curto circuito, e conseqüentemente, baixo fator de conversão de potência, originados pela alta resistência em série e baixa resistência de fuga (“shunt-resistance”) dos dispositivos [6-8].

Esse conjunto de características se expressa como uma curva de corrente por tensão sob condições de irradiância, conforme mostrado na figura 1.1, que mostra uma curva típica de um dispositivo, quando este é submetido à irradiação solar.

Recentemente, um tratamento superficial visando a produção por evaporação de camada nominal nanoscópica (~1nm) mostrou-se eficiente na modificação dessas características elétricas [9]. Amostras tratadas se apresentaram muito próximas das condições idealmente esperadas para um dispositivo fotovoltaico, como mostrado na figura 1.1.

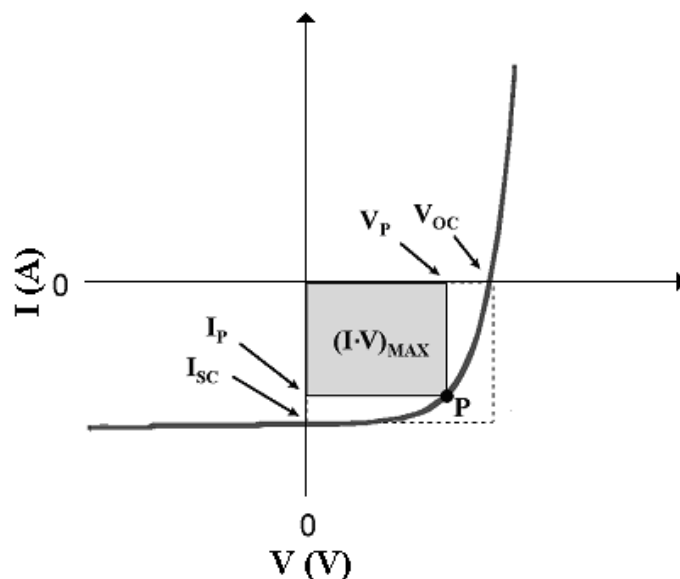


Figura 1.1: Curva típica para dispositivos fotovoltaicos indicando parâmetros para determinação de seu fator de preenchimento: Tensão de circuito aberto (V_{oc}), corrente de curto circuito (I_{sc}), Potência máxima pelo produto de V_p e I_p . A razão, existente entre potência máxima e o produto entre V_{oc} e I_{sc} , determina o fator de preenchimento (“Fill Factor”).

Na superfície do óxido condutor transparente, observou-se que devido à segregação de fase e nucleação, o metal se deposita na forma de nanopartículas metálicas isoladas, que seriam, então responsáveis pela redução da resistência elétrica associada à interface eletrodo/polímero conjugado.

Os primeiros registros de fotovoltaicos datam de 1839 com Becquerel e 1871 com Smith, como será apresentado no capítulo 2, onde um breve histórico será montado. Neste mesmo capítulo serão apresentados uma introdução à dispositivos orgânicos e o referencial matemático para análise.

A confecção de dispositivos e procedimentos de medida serão apresentados e esclarecidos no capítulo 3 desta dissertação, desde o corte de lâminas e limpeza, até medidas de espessura e elétricas. A discussão e entendimento destes resultados serão apresentados no capítulo 4, onde será avaliada a aplicabilidade da técnica apresentada por [9], quanto a alteração das resistências dos dispositivos confeccionados; seguido da conclusão do trabalho, apresentada no capítulo 5.

Na seqüência segue o histórico da evolução do conhecimento em fotovoltaicos a partir de Becquerel.

2. Introdução

2.1 Histórico

É conferido a Becquerel o mérito pela descoberta do efeito fotovoltaico em 1839 [10]; através da observação da formação de fotocorrente quando eletrodos de platina, cobertos com brometo de prata ou cloreto de prata, em solução aquosa, eram submetidos à iluminação. W. Smith [11] fez o primeiro relato de fotocondutividade em 1873, trabalhando com selênio.

Os primeiros relatos de fotocondutividade em compostos orgânicos vieram quase trinta anos após as considerações de Smith. Pochettino [12] em 1906 observou tal fenômeno em antraceno ($C_{14}H_{10}$). Já no século XX, no final da década de cinquenta e início dos anos sessenta, é reconhecido o potencial de uso destes materiais orgânicos como fotorreceptores em sistemas de imagem [13]. Nesta mesma década ocorre o aumento pelo interesse científico e comercial por estes materiais. Devido a tal interesse houve a descoberta de que muitos pigmentos comuns, como azul de metileno [13], possuem propriedades semicondutoras. Tais pigmentos foram os pioneiros na apresentação do efeito fotovoltaico em orgânicos. Tal efeito é visto também em algumas moléculas biológicas, como carotenos, clorofilas, porfirinas e ftalocianinas.

Em 1954, nos laboratórios Bell, foi desenvolvida a primeira célula solar inorgânica. Baseada em silício, possuía eficiência de 6%. Com os avanços tecnológicos e, conseqüentemente, melhoria na eficiência destas células, hoje células solares de silício são o tipo dominante no mercado de fotovoltaicos, detendo 99% da produção. Quatro anos após, Kearns e Calvin relataram a confecção do primeiro dispositivo fotovoltaico orgânico [14], sendo este composto de uma bicamada de ftalocianina de magnésio (MgPc) e tetra p-fenileno diamina (TMPD), obtendo tensões de até 200 mV.

Em 1986, Tang [1, 13] apresentou o primeiro dispositivo orgânico com eficiência de 1%. Seu dispositivo era composto por ftalocianina de cobre

(CuPc) e um derivado de perileno tetracarboxílico, depositado sobre ITO (óxido de estanho dopado por índio).

Sariciftci e colaboradores mostraram que maiores eficiências podem ser alcançadas quando um dispositivo é confeccionado com uma heterojunção polímero/fulereno, visto que a molécula de fulereno melhora a coleta de portadores [15]. A molécula de fulereno foi observada pela primeira vez em 1986 por Kroto [16] e colaboradores, descrevendo-a como uma molécula composta por 60 átomos de carbono, de 32 faces, sendo 12 pentagonais e 20 hexagonais, lhe dando a forma de uma bola de futebol.

Tabela 2.1: Evolução do conhecimento em fotovoltaicos. Tabela adaptada da referência [16]

Alguns marcos importantes no desenvolvimento do conhecimento e de dispositivos fotovoltaicos	
1839	Becquerel observou o processo fotoeletroquímico.
1906	Pochettino estudou a fotocondutividade de antraceno.
1964	Delacôte observa um efeito de retificação quando ftalocianinas (CuPc) foram colocadas entre dois eletrodos metálicos diferentes. (MgPc), medindo fotovoltagem de 200 mV.
1986	Tang divulgou o primeiro dispositivo fotovoltaico de heterojunção.
1991	Hiramoto fez o primeiro dispositivo fotovoltaico de heterojunção pigmento/pigmento por co-sublimação.
1993	Sariciftci fez o primeiro dispositivo de heterojunção usando polímero/C ₆₀ .
1994	Yu fez a primeira heterojunção fotovoltaica de volume (bulk) polímero/C ₆₀
1995	Yu/Hall fazem a primeira heterojunção de volume (bulk) do tipo polímero/polímero em fotovoltaicos
2000	Peters/van Hal usam díades e tríades do oligômero-C ₆₀ como material ativo em células fotovoltaicas.
2001	Ramos usa polímeros do tipo double-cable em células fotovoltaicas.
2001	Schmidt-Mendes fazem uma célula solar auto organizável de hexabenzocoroneno e perileno.

A tabela 2.1 ilustra a evolução do conhecimento em fotovoltaicos desde o primeiro relato ao início do século XXI e continua em ascendente evolução, cada vez mais efetivos e mais complexos.

Para a produção de células solares e dispositivos fotovoltaicos, semicondutores orgânicos são a opção mais barata que os semicondutores inorgânicos, como silício, sendo que as técnicas de processamento são pouco dispendiosas, além das suas interessantes propriedades físicas.

2.2. Materiais Orgânicos

Duas são as classes de materiais orgânicos usados em microeletrônica: materiais de baixo peso molecular e polímeros. Ambos tem em comum o sistema de conjugação (alternância entre ligações simples e duplas entre átomos de carbonos). Será dada ênfase neste trabalho a dispositivos confeccionados em base polimérica.

A estrutura do átomo de carbono ($1s^2 2s^2 2p^2$) forma orbitais híbridos com seus quatro elétrons de valência ($2s^2 2p^2$). Em polímeros conjugados orbitais híbridos do tipo sp^2 formam três ligações covalentes do tipo σ , sendo que o elétron restante ocupa um orbital p_z . Os orbitais p_z criam ligações do tipo π , por aproximação lateral e sobreposição desses orbitais, devida a nuvem eletrônica deslocalizada [17]. Sabe-se que a dupla ligação entre carbonos é composta de uma ligação tipo σ e outra ligação do tipo π ; as ligações triplas correspondem a duas ligações tipo π e uma σ . A figura 2.1 ilustra a sobreposição dos orbitais sp^2 para a formação de uma ligação do tipo σ e os orbitais p_z adjacentes e perpendiculares dispostos a fazer uma ligação tipo π .

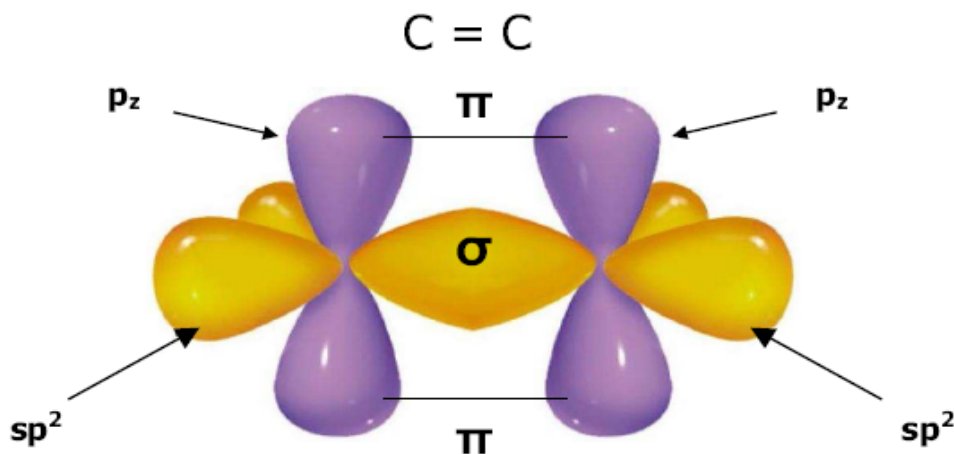


Figura 2.1: Ligação dupla entre dois átomos de carbono. Os orbitais híbridos sp^2 se sobrepõem frontalmente para a formação de uma ligação σ orbitais remanescentes p_z , formam a ligação π por aproximação lateral. Figura adaptada da referência [27]

Quando acontece a sobreposição das funções de onda dos orbitais que participam de certa ligação, duas possibilidades podem ocorrer: a sobreposição pode ser construtiva ou destrutiva, resultando em orbitais ligante e/ou antiligante, respectivamente [18]. Na figura seguinte vemos um diagrama de

energia para uma dupla ligação entre carbonos; onde observa-se que a ligação π ligante possui energia maior que a ligação σ ligante. Quanto mais alta a energia de ligação, menos estável ela é; logo isso faz com que a ligação π seja mais fraca que a ligação σ .

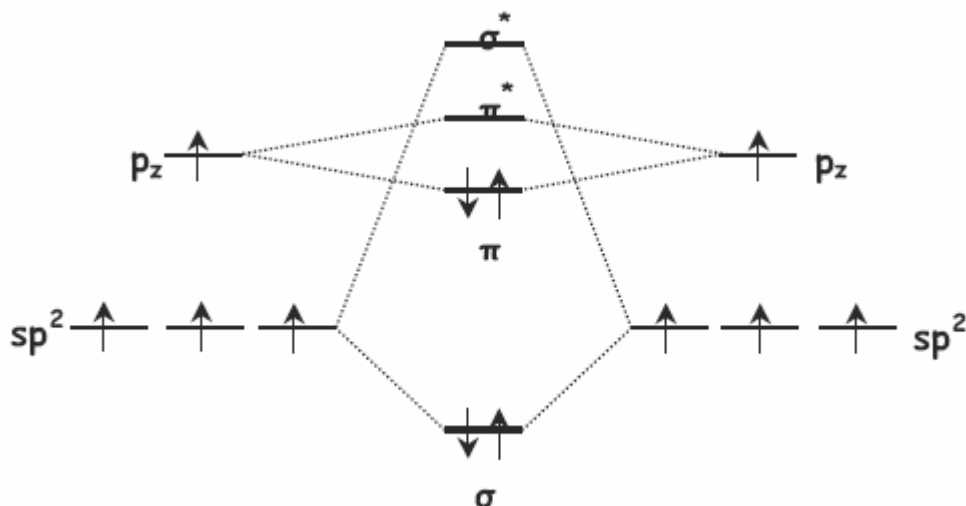


Figura 2.2: Diagrama de energia de orbitais moleculares em uma dupla ligação entre átomos de carbonos. A diferença de energia entre os orbitais ligante e antiligante é maior em uma ligação σ . Figura adaptada da referência [27]

A baixa excitação eletrônica destes materiais é uma consequência das transições $\pi-\pi^*$ na molécula, com energia de gap entre 1,0 a 4,0 eV [20]; o que permite aos materiais orgânicos absorção ou emissão de luz na faixa do espectro visível, com comprimento de onda entre 400 a 700 nm. Devido a essa propriedade lhes é atribuído potencial para diversas aplicações em fotovoltaicos, como por exemplo LEDs, e fotocélulas.

O orbital π (ligante) que está ocupado é o Orbital Molecular Mais Alto Ocupado (HOMO) e o orbital π^* desocupado é o chamado Orbital Molecular Mais baixo Desocupado (LUMO). Tais orbitais podem ser excitados pela incidência de luz (fótons), promovendo um elétron ocupante do HOMO para o LUMO, se a energia absorvida for maior ou igual à energia de “gap” (diferença de energia entre o HOMO e o LUMO [20]) do semiconductor.

A principal diferença entre materiais orgânicos é o processo de deposição para confecção de filmes finos. Moléculas de baixo peso molecular podem ser depositadas por sublimação, enquanto polímeros são solúveis em

solventes orgânicos (clorofórmio, tolueno, clorobenzeno, etc), o que permite a deposição por centrifugação (spin coater), dip-coating, entre outros.

Até 1974 materiais orgânicos (baseados em carbono), sempre foram considerados bons isolantes. No entanto, no mesmo ano citado, T.Ito e colaboradores [21] descobriram que dopando poliacetileno, um polímero conjugado, este pode exibir características metálicas, o que lhes confere novas propriedades optoeletrônicas de moléculas conjugadas, dando início a uma rápida expansão de um campo de pesquisa nestes materiais.

2.2.1. Propriedades de Semicondutores Orgânicos

A ligação em semicondutores orgânicos é diferente da natureza das ligações em compostos inorgânicos. Em sólidos orgânicos, as ligações entre moléculas são do tipo Van der Waals, o que implica em ligações intermoleculares fracas, quando comparadas com as ligações covalentes em semicondutores inorgânicos, como Si e Ge. Como consequência das fracas ligações, materiais orgânicos possuem propriedades que os tornam interessantes para potenciais aplicações em microeletrônica. Esses materiais são flexíveis, possuem baixo ponto de fusão, são solúveis em solventes orgânicos, o que torna a confecção de dispositivos potencialmente barata.

2.2.1.1. Propriedades Ópticas

Em função da fraca deslocalização eletrônica, o espectro de absorção óptica e luminescência de sólidos orgânicos é similar ao observado em fases gasosas ou em soluções. Vibrações intramoleculares desempenham um importante papel no espectro de sólidos, sendo que estes modos vibracionais podem ser resolvidos mesmo em temperatura ambiente. Entretanto, espectro de estado sólido difere em alguns detalhes com respeito a regras de seleção, posicionamento energético, oscilações. Além disso, a estrutura cristalina ou pacotes de cadeias poliméricas demonstram um comportamento anisotrópico [22]. Sólidos orgânicos desordenados comumente apresentam espectro consideravelmente largo, como podemos ver na figura 2.3

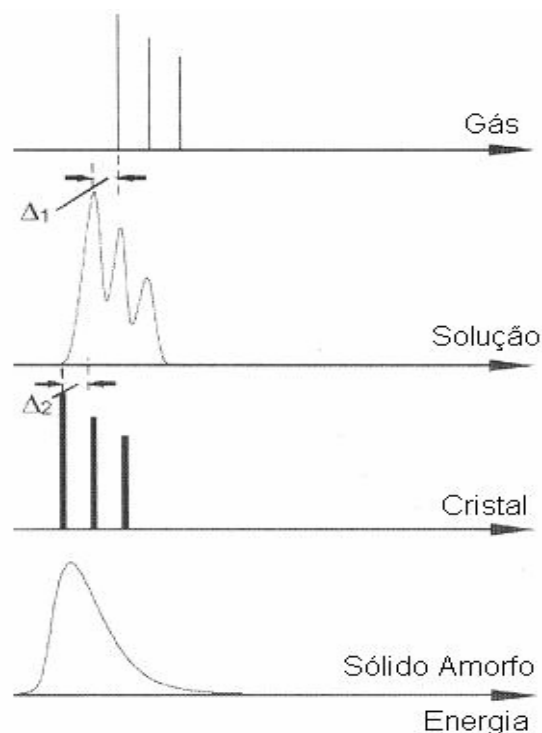


Figura 2.3: Representação esquemática do espectro óptico de moléculas orgânicas em diferentes situações. Δ_1 e Δ_2 denotam o deslocamento das curvas. Figura adaptada de [22].

Devida à fraca delocalização eletrônica, existem duas peculiaridades em semicondutores orgânicos, quando comparados aos análogos inorgânicos. A primeira é a existência de estados de spin bem definidos (singletos e tripletos), assim como observado em moléculas isoladas. A segunda importante diferença provém do fato que os éxcitons estão localizados em uma molécula, com isso tendo uma energia de ligação de 0,5 a 1,0 eV. Portanto, em células fotovoltaicas, essa energia de ligação deve ser rompida, antes que um par de portadores de carga negativa e positiva seja criado.

2.2.1.2. Transporte de Cargas

Na investigação de polímeros conjugados visando à aplicabilidade em dispositivos fotovoltaicos, é importante a avaliação do transporte de cargas. No caso de polímeros, existe desordenamento da cadeia. Logo não é simples descrever o seu comportamento. Além da morfologia do material e dos diferentes tipos de portadores de carga, é necessário também avaliar a dimensão do sistema em questão e os efeitos de dopagem [23, 24].

As teorias de transporte de cargas que explicam a condutividade elétrica, de acordo com o nível de dopagem do polímero, são duas: condução metálica e “hopping”. Condução metálica é empregada no transporte em polímeros conjugados altamente dopados. A teoria de hopping é aplicada a polímeros de baixa dopagem ou totalmente desdopados, o que explica que, em polímeros conjugados não dopados, o transporte de elétrons é feito através de tunelamento quântico assistido por fônons [19].

Para uma corrente elétrica fluir através de um sistema de camadas, os buracos devem se mover na direção da corrente elétrica e os elétrons, por seu caráter negativo, em oposição a essa. Parker [24] propôs o modelo no qual a separação entre as camadas doadora e aceitadora de elétrons e seus respectivos contatos são estreitas e a diferença de potencial entre o anodo e o catodo decai uniformemente através da camada polimérica.

2.3. Radiação Solar

A energia proveniente do Sol é de suma importância para a manutenção da vida no planeta: aquecimento da superfície, processos vitais de alguns seres vivos (fotossíntese na plantas, manutenção da temperatura corporal de répteis, por exemplo). A cada segundo o Sol emite $3,90 \times 10^{26}$ J de energia. Sendo a distância da Terra ao Sol $1,5 \times 10^{11}$ m, isso corresponde a uma densidade de energia de $1,395 \text{ J/m}^2$ a cada segundo [25].

O espectro solar observado da superfície da Terra é modificado por espalhamento e absorção pela atmosfera. Esta modificação depende da composição da atmosfera e da trajetória de fótons ao atravessá-la. Como espectro padrão para classificar a eficiência de células solares, foi escolhido o espectro observado a distância de 1,5 vezes a espessura da atmosfera, o que é denominado AM1,5 (“Air Mass 1,5”) [17]. O espectro solar fora da atmosfera terrestre é designado como AM 0. Os espectros são mostrados na figura 2.4. A densidade de potência, que pode ser obtida integrando as curvas de espectro, é de $1,35 \text{ kW/m}^2$ para AM 0 e de $1,00 \text{ kW/m}^2$ para AM 1,5.

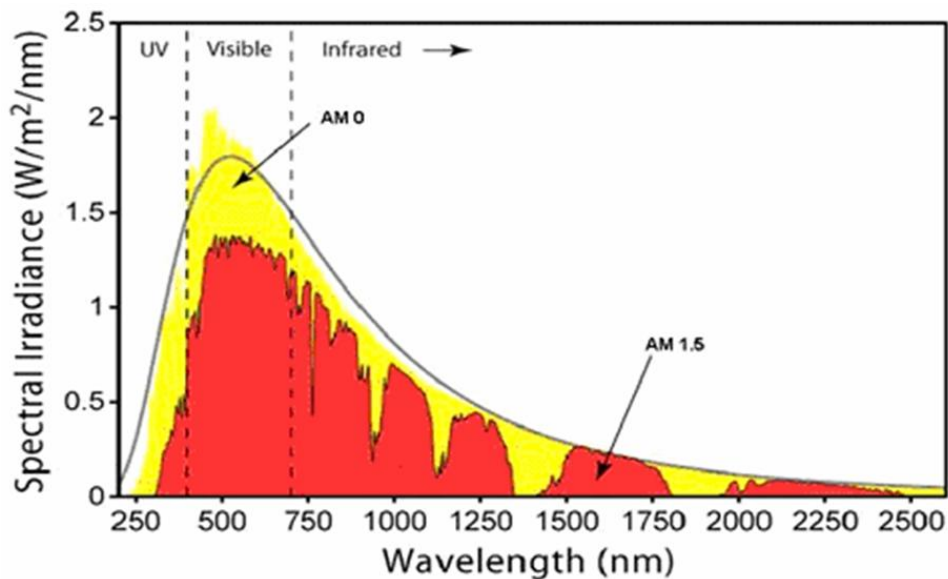


Figura 2.4: Espectro solar para AM 0 (amarelo) e AM 1,5 (vermelho). A linha em destaque refere-se à radiação de corpo negro. Figura extraída e adaptada de [42]

2.4. Arquitetura de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

Dois tipos principais de arquitetura de dispositivos fotovoltaicos foram encontrados na literatura: os dispositivos feitos em bicamada e os dispositivos de heterojunção de volume (“bulk heterojunction”).

A arquitetura em bicamada, utilizada nesta investigação, é composta da seguinte maneira: as camadas ativas (aceitadora e doadora de elétrons) são depositadas uma sobre a outra por diversos meios (“spin-coating”, “dip-coating”, eletrodeposição, evaporação; são alguns exemplos). Na arquitetura de heterojunção de volume, os semicondutores orgânicos, formadores das camadas aceitadora e doadora, são misturados em uma única solução (blenda) usando um mesmo solvente e respeitando sua taxa de saturação e razão existente entre quantidade dos materiais selecionados. Na figura 2.5 os dois tipos de arquiteturas são apresentados, num esquema de como podem ser confeccionados tais dispositivos.

Analisando-se a eficiência de tais arquiteturas, é possível concluir que a bicamada apresenta maior eficiência [26] frente aos dispositivos feitos em heterojunção de volume, devido ao melhor controle da morfologia das superfícies de bicamada, além da uniformidade existente entre as interfaces dos eletrodos e as camadas doadoras e aceitadoras.

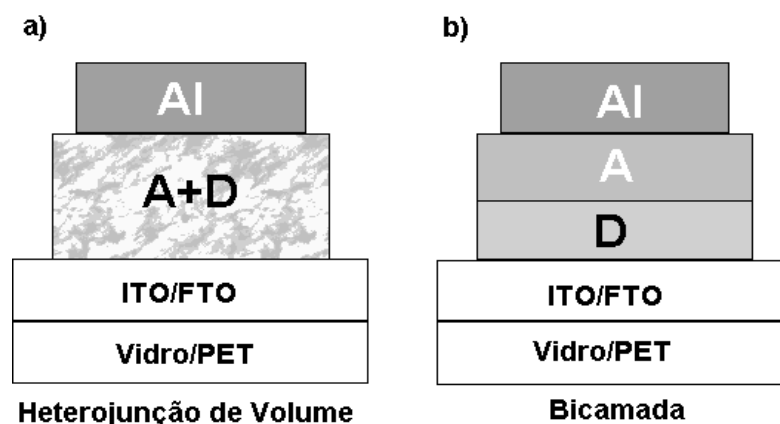


Figura 2.5: Dispositivos de (a) heterojunção de volume (“bulk heterojunction”) e (b) bicamada. Em (b) vemos que as interfaces entre cátodo (ITO/FTO)/D (Camada Doadora) e anodo (Al)/A (Camada Aceitadora) são bem definidas quando comparadas com o modelo de dispositivo (a).

A arquitetura em bicamada foi escolhida para esta dissertação, pois oferece maior facilidade ao estudo proposto, visto que o objetivo é investigar o comportamento do dispositivo quando existe uma alteração na interface polímero-eletrodo.

2.5. Física dos Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

Chama-se fotocondutividade ao fenômeno físico da modulação da condutividade elétrica de certo material pela luz. No caso de um material fotocondutivo, quando ocorre exposição à luz solar, acontece a criação de portadores de carga livres. Materiais fotovoltaicos necessariamente devem ser fotocondutores, mas a recíproca nem sempre é verdadeira [15].

Um dispositivo fotovoltaico é aquele que possui a propriedade de converter luz em eletricidade. Tais dispositivos podem ser orgânicos ou inorgânicos, a diferença ocorre na camada fotoativa depositada sobre o eletrodo. Em dispositivos orgânicos, geralmente são usados polímeros conjugados ou moléculas de baixo peso molecular. O foco principal desta dissertação será sobre dispositivos de base orgânica.

Dispositivos orgânicos podem ser confeccionados como se segue: é necessário um eletrodo condutor transparente, em geral são usados FTO (óxido de estanho dopado com flúor: “Fluorine doped Tin Oxide”) e ITO (óxido de estanho dopado com índio: “Indium doped Tin Oxide” [27-34]), pois estes

possuem propriedades elétricas adequadas. Na seqüência, camadas de polímeros conjugados podem ser depositadas, e por fim, outro eletrodo, podendo este ser de alumínio, ouro, cálcio, entre outros (como se mostra na figura 2.6).

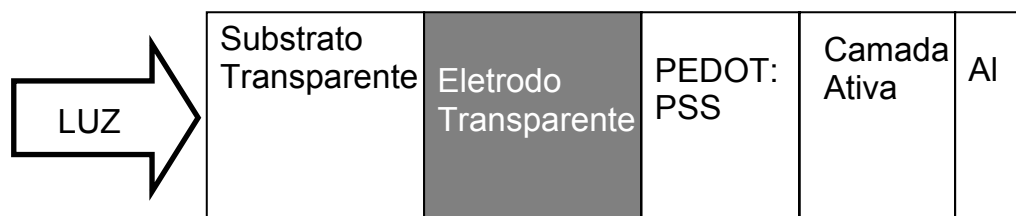


Figura 2.6: Esquema de montagem do dispositivo fotovoltaico usado nesta dissertação.

A conversão da luz solar (fótons) em energia elétrica necessita da formação de portadores de carga positiva e negativa (nesta dissertação trataremos tais portadores como buracos (+) e elétrons (-), respectivamente), além de força eletromotriz para orientar estas cargas para um circuito elétrico externo [28].

O funcionamento do dispositivo está associado à absorção de fótons cuja energia seja maior ou igual à energia de “gap” da camada ativa. Esta condição é necessária para que um elétron seja promovido do nível de HOMO para o nível de LUMO do material orgânico, o que leva a criação de um par elétron-buraco (e-h), ligados por potencial coulombiano, conhecido por éxciton. Estes éxcitons fotogerados necessitam ser dissociados, a fim de que haja corrente elétrica.



Figura 2.7: Esquema de formação do par elétron-buraco (“electron-hole”), após absorção de fótons de energia igual ou superior à energia de gap do semiconductor orgânico. D representa a camada doadora de elétrons e A, aceitadora de elétrons.

Conforme apresentado na figura 2.7, tal dissociação ocorre na interface entre as camadas aceitadora e doadora de elétrons, onde o campo elétrico é

mais intenso (outra possibilidade é a dopagem da camada ativa por oxigênio, em que este exerce um processo de armadilhamento de cargas [25]) e cada portador de carga encaminhado um eletrodo. Corrigir parte em destaque.

2.5.1. Caracterização de dispositivos fotovoltaicos

Na caracterização de dispositivos fotovoltaicos, o que determina seu potencial para utilização prática é sua eficiência de conversão de potência (PCE = “Power Conversion Efficiency”), ou seja, o quanto de potência luminosa recebida é realmente transformada em potência elétrica útil.

Vários fatores influenciam na determinação do PCE do dispositivo, conforme apresentado em seqüência. A figura 2.8 mostra o circuito que representa a célula fotovoltaica e os fatores que influenciam em sua eficiência.

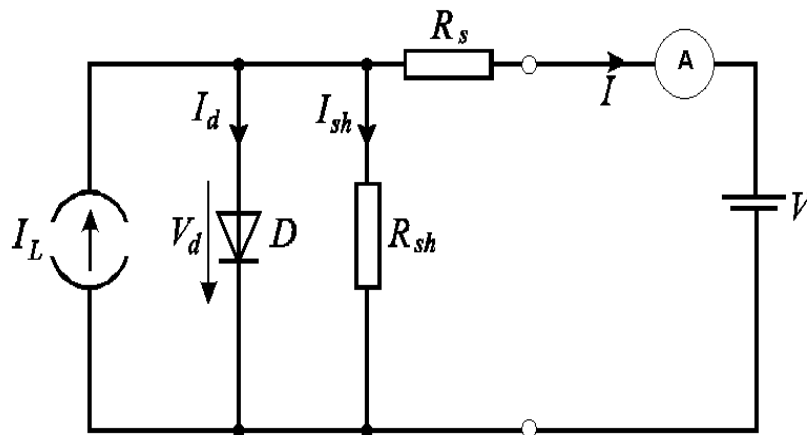


Figura 2.8: Representação de algumas componentes influenciadoras na eficiência do dispositivo fotovoltaico considerando seu funcionamento similar a um diodo. I_L representa a corrente gerada a partir da iluminação da célula, R_s e R_{sh} são as resistências em série e “shunt” do dispositivo. Atenção ao fato que as flechas I_d e I_{sh} seguem o sentido da corrente convencional.

Aplicando a lei das malhas de Kirchoff para o esquema da figura 2.5, a seguinte relação pode ser obtida:

$$I_{sh} R_{sh} = V + IR \quad (2.1)$$

Porém;

$$I_{sh} = I_L - I_d - I \quad (2.2)$$

Então:

$$(I_L - I_d - I)R_{sh} = V + IR_s \quad (2.3)$$

$$I_L - I_d - I = \frac{V}{R_{sh}} + \frac{IR_s}{R_{sh}} \quad (2.4)$$

$$I \left(\frac{R_s}{R_{sh}} + 1 \right) = I_L - I_d - \frac{V}{R_{sh}} \quad (2.5)$$

De acordo com a teoria de Shockley-Read [29], considerando o dispositivo um diodo ideal, a corrente que por ele passa é:

$$I_d = I_0 \exp \left(V - \frac{IR_s}{nkT/q} \right) - 1 \quad (2.6)$$

Substituindo a equação 2.4 em 2.3 e fazendo alguns arranjos, é possível determinar a relação entre a corrente elétrica e a tensão aplicada:

$$I = \frac{I_L - \frac{V}{R_{sh}}}{1 + \frac{R_s}{R_{sh}}} - \frac{I_0}{1 + \frac{R_s}{R_{sh}}} \cdot e^{\left(\frac{V - IR_s}{nkT/q} \right)} \quad (2.7)$$

A partir da equação 2.7, por aproximação, é possível determinar as resistências R_s e R_{sh} .

Analisando o circuito da figura 2.8 tem-se o seguinte:

- A corrente I_L é gerada quando o dispositivo é iluminado. Tal corrente é proporcional ao número de éxcitons que são dissociados a cada segundo.
- O resistor de fuga (“shunt” – R_{sh}) existe no dispositivo devido à existência de recombinação de portadores de cargas próximo à interface das camadas doadora e aceitadora (D/A) de elétrons ou curtos-circuitos internos. Sendo o resistor em série (R_s) uma ordem de grandeza inferior a R_{sh} , pelo menos, pode-se incluir na análise a influência de recombinação de portadores nos eletrodos. A obtenção do valor de R_{sh} pode ser feita pelo inverso da derivada da função $I(V)$ na corrente de curto circuito, onde $V = 0$ V [17];

$$R_{sh} \approx \left(\frac{\partial I}{\partial V} \right)^{-1} \Bigg|_{V=0V} \quad (2.6)$$

Tal julgamento pode ser feito assumindo que, a tensões negativas o diodo não conduz e a corrente elétrica é orientada pelo potencial externo, o qual é determinado pela soma dos resistores de fuga e série, sendo que o primeiro é muito maior.

- O resistor em série (R_s) considera a mobilidade [32] dos portadores em um determinado meio de transporte. A mobilidade pode ter influência de cargas espaciais, armadilhamento ou outras barreiras. A espessura da camada ativa do dispositivo também atua de forma diretamente proporcional em R_s . Assim como em R_{sh} , o valor de R_s também pode ser estimado pelo valor do inverso da derivada da função $I(V)$, porém no ponto onde a corrente elétrica seja zero, ou seja na tensão de circuito aberto (V_{oc}).

$$R_s \approx \left(\frac{\partial I}{\partial V} \right)^{-1} \Bigg|_{V=V_{oc}} \quad (2.7)$$

Essa consideração pode ser feita porque em tensões positivas, a condução no diodo é maior que em R_{sh} , o que leva ao formato da curva $I \times V$ ser determinado por R_s .

- O diodo representa a resistência do dispositivo ser dependente da voltagem, levando em consideração a diferença entre o LUMO da camada aceitadora e o HOMO da camada doadora de elétrons. O diodo também é responsável pelo formato não linear da curva $I \times V$ do dispositivo. O dispositivo ideal ocorre quando $R_s = 0$ e $R_{sh} = \infty$

Tensão de circuito aberto (V_{oc}) e corrente de curto circuito (I_{sc})

Após a dissociação dos éxcitons, elétrons e buracos são conduzidos aos eletrodos correspondentes, orientados pelo campo elétrico local; o que levará a alterações no potencial químico do eletrodo de menor função trabalho (AI) e na energia de Fermi do eletrodo de maior função trabalho (OCT), criando uma diferença de potencial chamada tensão de circuito aberto (V_{oc}).

A corrente de circuito aberto é o valor de fotocorrente quando não há nenhuma aplicação de tensão externa ($V = 0$ V). Tal valor de corrente resulta

do campo interno criado pelos eletrodos e das características de transporte do material [27].

Na figura 2.8 está representado um diagrama de bandas, onde se observa a alteração nos níveis de energia do dispositivo quando submetido a quatro situações, descritas abaixo:

É observável que, quando a tensão aplicada é menor que zero (figura 2.9a.), o FTO é polarizado negativamente e o alumínio, positivamente. Dessa maneira, as alturas de barreira para injeção de elétrons pelo FTO e a injeção de buracos pelo alumínio são altas o suficiente para impedirem a geração de corrente elétrica no dispositivo [27], desta maneira atuando como um componente resistivo.

No momento em que a tensão aplicada é igual (figura 2.9b.) ou maior que zero e menor que V_{OC} , as alturas de barreiras reduzem, levando a um favorecimento no transporte de elétrons para o FTO e buracos para o alumínio. Quando a tensão aplicada é igual a V_{OC} , a corrente elétrica neste ponto é zero, quando ocorre o alinhamento dos níveis de energia do dispositivo, não havendo mais dissociação de éxcitons, por não haver mais sentido favorável ao transporte, a chamada banda plana.

Se a tensão aplicada é maior que V_{OC} , o que ocorre é a necessidade de fornecimento de energia para que continue ocorrendo a dissociação de éxcitons. Isso ocorre, pois o dispositivo funciona como agente resistivo como acontece quando $I < 0$, a altura das barreiras não mais favorece ao transporte de portadores.

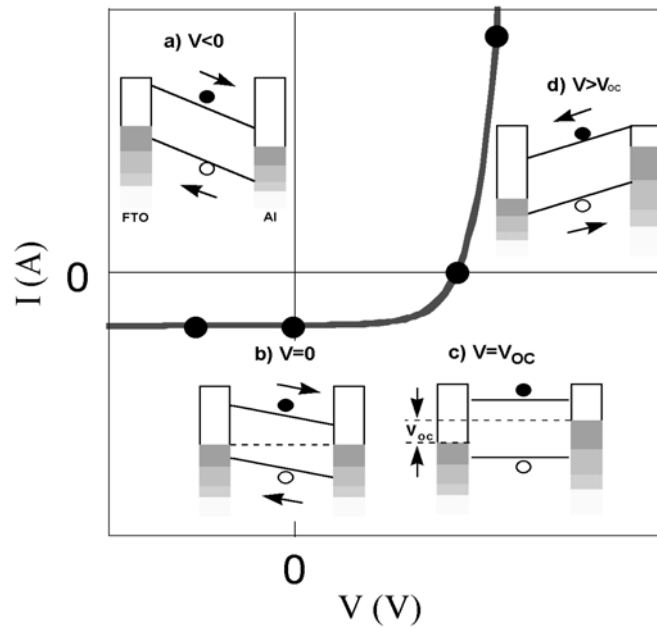


Figura 2.9: Representação de dispositivo fotovoltaico submetido a quatro diferentes situações, onde o valor da tensão aplicada é variável. Buracos são representados por círculos abertos e elétrons por círculos fechados. Figura adaptada de [25]

Fator de preenchimento (“Fill factor”)

O fator de preenchimento é definido como sendo a razão existente entre a máxima potência gerada no quarto quadrante do gráfico $I \times V$ (que pode ser classificada como sendo a maior área retangular possível, definida pelos pontos V_p e I_p) e a potência gerada a partir do produto de V_{oc} e I_{sc} conforme figura 2.9 Essa razão nos representa a quantidade de energia que pôde ser extraída de uma célula fotovoltaica [19].

$$F.F = \frac{(I \times V)_{Max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (2.8)$$

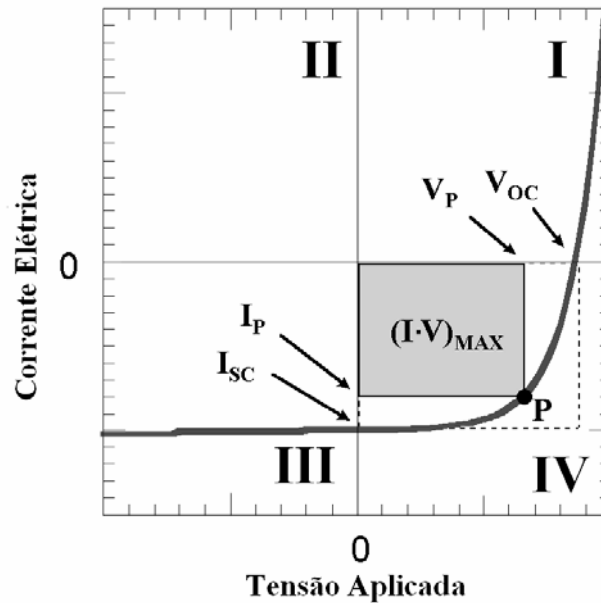


Figura 2.10: Esquema representando uma curva ideal para célula fotovoltaica sob iluminação. A razão entre as áreas delimitadas por V_p e I_p (linhas inteiras) e por V_{oc} e I_{sc} (linhas tracejadas) nos determinam o fator de preenchimento (“fill factor”). Figura adaptada da referência [32].

Eficiência Quântica Externa (IPCE – “Incident Photon to Current Efficiency”)

Eficiência quântica externa [28] ou eficiência de corrente por fóton incidente nada mais é do que o número de elétrons que são coletados quando o dispositivo se encontra na corrente de curto circuito; dividido pelo número de fótons incidentes. O IPCE pode ser calculado da seguinte maneira [8]:

$$IPCE = 1,24 \times 10^{-6} \frac{J_{sc}}{\Phi_{\lambda} \lambda} \quad (2.9)$$

onde J_{sc} é a densidade de corrente de curto circuito, Φ_{λ} , a irradiância sobre o dispositivo para cada comprimento de onda medido, e λ é o comprimento de onda. Todas as grandezas estão no Sistema Internacional.

A eficiência de conversão de potência, então, é dada por:

$$\eta_{AM1.5} = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times F.F}{\Phi_{AM1.5}} \quad (2.10)$$

onde $\Phi_{AM1.5}$ representa a irradiância da fonte de luz

3. Métodos Experimentais

Neste capítulo serão abordados os métodos e materiais utilizados para a preparação das amostras, medidas de espessura, medidas elétricas e de microscopia. Será feita a apresentação dos métodos e materiais separadamente para cada dispositivo confeccionado. Os dispositivos foram feitos na estrutura de sanduíche, utilizando óxidos condutores transparentes como anodo, uma nanocamada metálica, polímeros orgânicos, fulereno (C_{60}), pentóxido de vanádio (V_2O_5) [35] e alumínio como catodo [27].

3.1. Materiais Utilizados

3.1.1. FTO e ITO

Óxido de estanho dopado com flúor (FTO) ou dopado com índio (ITO) foram os óxidos condutores transparentes utilizados como anodos nos dispositivos, devido a sua alta transmitância, função trabalho elevada ($\sim 4,4$ eV para o FTO [27] e $\sim 4,7$ eV para ITO [31]) e estar entre os níveis de HOMO e LUMO dos polímeros condutores. Foram adquiridos da Flexitec (FTO) e Aldrich (ITO). As resistências de folha dos óxidos condutores utilizados varia entre 15-20 Ω/\square para o FTO e 8-10 Ω/\square para o ITO.

3.1.2. PEDOT:PSS

Poli (3,4- etilenodioxítiofeno): Poli (4-estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) foi usado entre o óxido transparente condutor e o polímero conjugado (P3HT) devido a eficiência no transporte de buracos na interface desse material com o P3HT ser maior que a eficiência na interface P3HT/OCT (óxido condutor transparente), além de ser um bom absorvedor de luz. A solução de PEDOT:PSS é adquirida da Bayer (Baytron P). Antes de usá-lo na deposição, ele é agitado em ultra-som por 10 min a fim de se reduzir o número de

aglomerados através na dissolução dos mesmos. Como o solvente do polímero é água, existe a necessidade da amostra passar por tratamento térmico, a fim de que haja evaporação do solvente.

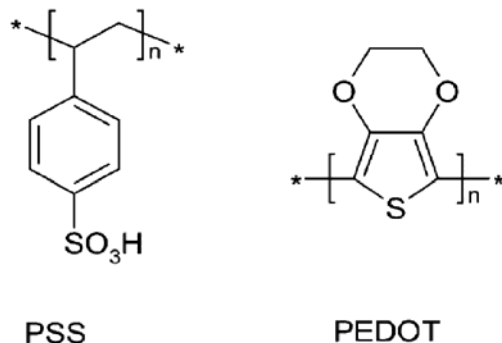


Figura 3.1: Moléculas de Poli (3,4- etilenodioxitiofeno) e Poli (4-estirenosulfonato) (PEDOT e PSS respectivamente). Figura retirada da referência [28]

3.1.3. P3HT

Poli (3-Hexil-Tiofeno) é o polímero conjugado usado na construção das células fotovoltaicas estudadas neste trabalho [33]. Com energia de “gap” próximo a 2,0 eV, o P3HT permite a excitação de elétrons dos níveis de valência através de fótons com comprimentos de onda no intervalo do espectro visível na região de alta irradiância solar.

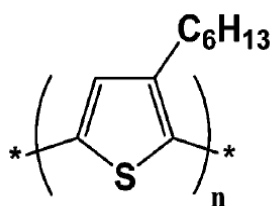


Figura 3.2: Molécula de P3HT. Adaptada da referência [28].

O P3HT adquirido da Aldrich, foi usado na forma de solução, diluído em clorofórmio na concentração de 5,0 mg/mL. Antes da deposição, a solução foi filtrada com filtro cuja porosidade é 0,4 μm, a fim de se remover pequenos aglomerados que possam estar dispersos na solução.

3.1.4. C₆₀

A figura 3.3 apresenta a molécula de fulereno C₆₀, descrita por Kroto em 1985 [16] o material foi utilizado como camada aceitadora de elétrons, devido afinidade eletrônica com o polímero condutor [33]. O material foi adquirido da Aldrich (99,5%) e usado como recebido, sem nenhum tratamento anterior à deposição, que foi feita por evaporação a vácuo sob pressão de base de 10⁻⁶ torr.

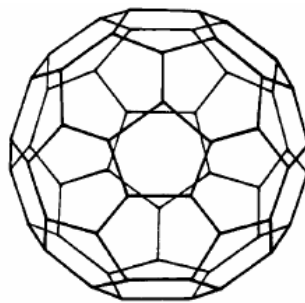


Figura 3.3: Molécula de Fulereno. Estrutura é idêntica a uma bola de futebol. Adaptada da referência [16]

3.1.5. Nanocamadas Metálicas

Os metais escolhidos para as nanocamadas metálicas sobre o anodo de óxido transparente condutor foram: ouro, paládio e níquel, devido aos valores de suas funções trabalho [25] ($\phi_{Au} = 5,1$ eV, $\phi_{Pd} = 5,12$ eV, $\phi_{Ni} = 5,15$ eV), estarem próximos ao valor da função trabalho do PEDOT:PSS ($\phi = 5,0$ eV) e próximos dos valores das funções trabalho dos anodos escolhidos ($\sim 4,4$ eV para o FTO e $\sim 4,7$ eV para ITO), conforme descrito em [9].

3.1.6. Pentóxido de Vanádio (V₂O₅)

Pentóxido de vanádio foi utilizado aqui com intuito de diminuir a resistência elétrica do contato de alumínio e, assim, aumentar a eficiência do dispositivo, conforme relatado por M. Yi et al [35]. Foi utilizada uma camada de 1,5 nm. A deposição ocorre por evaporação térmica, conforme descrito em [35].

3.2. Preparação das Amostras

Neste tópico serão apresentados os passos para confecção de dispositivos fotovoltaicos orgânicos a serem medidos, desde o corte das lâminas, citando os métodos de limpeza, até a deposição dos materiais.

3.2.1. Corte e Proteção

A forma do corte é importante para determinar a quantidade de amostras e a quantidade de dispositivos por amostras a serem confeccionadas.

- a)** Lâminas de vidro recobertas com FTO ou lâminas de PET recobertas com ITO, são cortadas em retângulos nas dimensões de 2,5 x 1,5 cm², a fim de se obter um bom espaço para construir quatro dispositivos conforme apresentado na figura 3.4 (a).
- b)** As lâminas de vidro são cortadas com cortador com ponta de diamante e as lâminas de PET, com tesoura ou estilete.
- c)** Protege-se com esmalte vermelho uma região em L, deixando desprotegida uma área de 0,5 x 2,0 cm². Foi usado esmalte da marca Colorama-Maybeline por ser o mais encontrado no mercado, oferecendo o melhor custo benefício e ainda ajudando na visualização da região a ser corroída.

3.2.2. Corrosão dos Substratos

Corroer uma região da amostra faz com que se tenha uma região onde se pode pressionar com eletrodos para medida elétrica e não danificar a área ativa do dispositivo figura 3.4 (b), este tópico apresenta o método de corrosão.

- a)** A região que ficou desprotegida de esmalte é recoberta com pasta composta por zinco em pó e água.
- b)** As amostras são postas em uma estufa a 60°C durante 5 min até que a pasta esteja seca.

- c) A amostra é retirada da estufa e, então, mergulhada em solução HCl:H₂O (1:1), a fim de atacar quimicamente a região recoberta por zinco, removendo-o e removendo o óxido condutor do substrato.
- d) Enxágua-se a amostra com água deionizada.
- e) Seca-se a amostra com jato de ar seco. Repetem-se os processos (a), (b), (c) e (d) até que todo o substrato tenha sido removido da lâmina.

3.2.3. Limpeza

Moléculas de gordura, poeira e outros resíduos podem colaborar para ocorrência de curtos-circuitos, o que leva a ineficiência da célula em questão. Um bom processo de limpeza pode levar a uma boa eficiência da célula. A seguir é apresentado o processo usado.

- a) Retira-se o esmalte da lâmina, com algodão umedecido com acetona.
- b) As amostras são postas em um béquer e cobertas com acetona.
- c) Mantêm-se as amostras em ultra-som durante 20 min. Este procedimento é necessário a fim de que partículas de gordura e outros resíduos orgânicos sejam removidos da superfície da lâmina.
- d) As amostras são removidas para outro béquer e então imersas em isopropanol.
- e) As amostras são mantidas novamente em ultra-som durante 20 min. Este procedimento é feito com objetivo de remover outras partículas de sujeira e resíduos de acetona.
- f) As lâminas, então, são secas com jato de ar seco novamente.

A geometria obtida é em formato de L, como visto na figura 3.4 (b). Esta geometria é importante porque a região a ser estudada (área ativa do dispositivo) fica livre de pressões e possíveis arranhões sobre o eletrodo [30]. Com esta forma de corrosão é possível montar quatro dispositivos com área de 14 mm² cada.

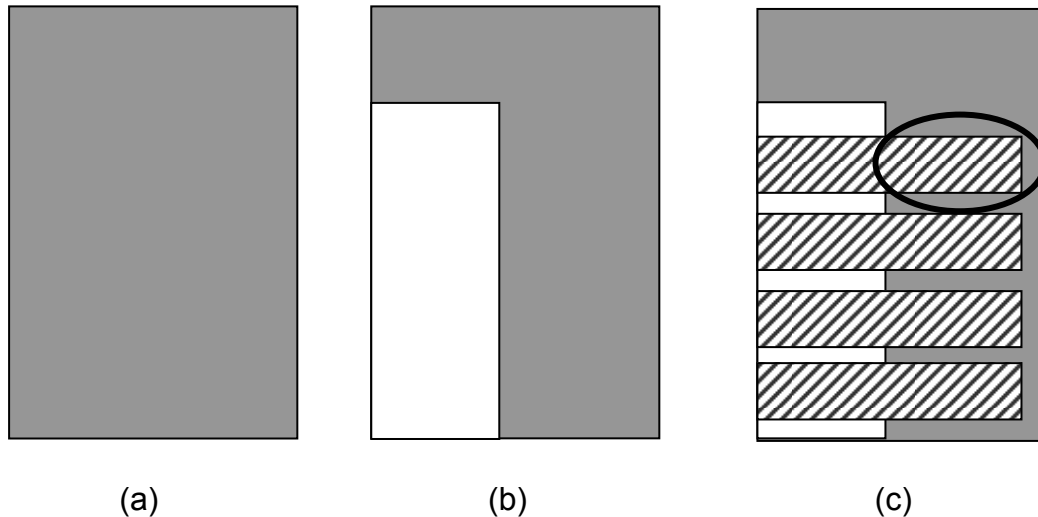


Figura 3.4: Esquema de corrosão, em (a) a lâmina cortada nas dimensões citadas em escala 3x ampliada. Em (b) o formato da corrosão e em (c), a amostra já montada com os quatro eletrodos de alumínio. A região circundada pela linha preta é a região ativa do dispositivo.

3.2.4. Deposição das Nanocamadas Metálicas

A deposição dos metais para a nanocamada (0,5 nm) é feita por evaporação térmica sob pressão de base de 10^{-6} torr e segue os seguintes passos:

a) Através de cálculo estipula-se a massa necessária para se obter a espessura desejada. Tal estimativa é feita da seguinte forma:

a.1) Supondo que o material a ser evaporado esteja no centro de uma esfera de raio R , onde R também representa a distância entre o material a ser evaporado e a amostra a ser coberta por tal. Essa representação é mostrada na figura 3.6. A dispersão do vapor do material é tal que cobriria a metade da superfície desta esfera ($S = 2\pi R^2$). Isto porque o material está ao centro da esfera e a parte de baixo é protegida, pois o material está sobre um cadinho. Logo, não há deposição do material para a parte de baixo desta esfera.

a.2) A densidade dos materiais é definida como:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (3.1)$$

a.3) Mas v pode ser definido como

$$v = S \times t \quad (3.2)$$

onde S é a superfície e t é a espessura do volume medido. No caso, temos:

$$S = 2\pi R^2 \quad (3.3)$$

a.4) Substituindo a equação 3.3 em 3.2, temos;

$$v = 2\pi R^2 t \quad (3.4)$$

Substituindo 3.4 na equação 3.1, e arranjando-a para estimativa de espessura, podemos observar:

$$t = \frac{m}{2\pi R^2 \rho} \quad (3.5)$$

Desta forma podemos estimar a espessura do material a ser depositado em função da massa, densidade e distância cadinho-amostra. Esta estimativa é considerada desta forma, pois, devido à rugosidade dos substratos, não temos um filme uniforme, como será discutido no capítulo 4. No entanto, a estimativa é condizente com as medidas de perfilometria.

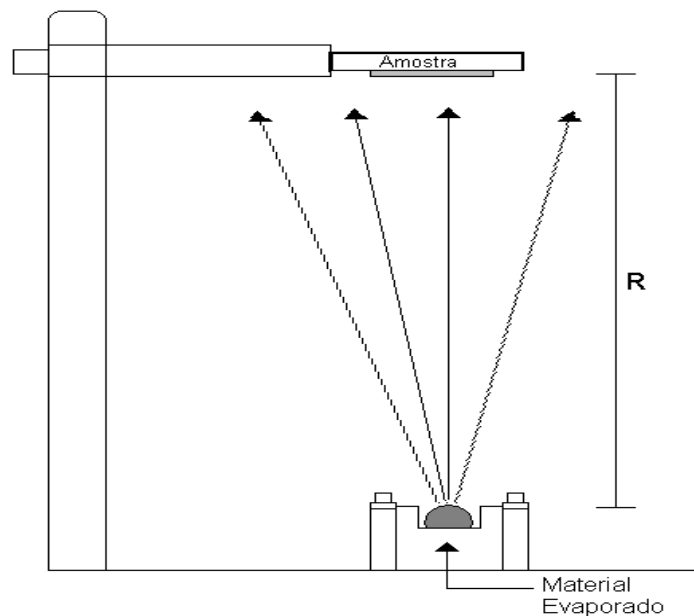


Figura 3.5: Esquema de evaporação de materiais. A espessura do material depositado é estimada supondo que a evaporação ocorre de forma a termos uma casca esférica.

b) Os metais utilizados foram ouro, níquel e paládio, evaporados em cadinho de tungstênio. A tabela a seguir apresenta os valores de massa para cada metal.

Tabela 3.1: Quantidades de metais para deposição das nanocamadas

Metal	Au	Ni	Pd
Densidade (g/cm ³)	19,0	8,9	12,0
Massa (mg)	2,5	1,4	1,8

- c) As amostras são fixadas em suporte, a 29 cm do material a ser evaporado (esta distância foi mantida fixa para cada material a ser evaporado da tabela 3.1), sendo parte da amostra protegida por uma máscara, depositando a nanocamada somente na área sobre a qual será montado o dispositivo.

3.2.5. Deposição de Polímeros

A deposição de polímeros é feita por centrifugação (“*spin coating*”), como se segue:

- a) Uma gota de 100 μl de solução de PEDOT:PSS em água é depositada sobre a amostra. Esta é submetida à rotação de 3000 rpm durante 30 s [10].
- b) A amostra é submetida a tratamento térmico de 120 °C durante 15 min, a fim de se evaporar o solvente. Com isso, temos a melhoria da condutividade do dispositivo, apesar da baixa redução da função trabalho do material [4].
- c) Uma gota de 80 μL da solução de P3HT/ CHCl_3 (5,0 mg/mL) é depositada sobre o dispositivo por centrifugação à velocidade de 1500 rpm durante 18 s.
- d) Uma última camada de C_{60} é depositada através de evaporação, usando cadinho de tântalo, sobre o polímero condutor. Nesta etapa uma máscara de sombreamento é usada para proteger parte da amostra, depositando o material sobre a área ativa do dispositivo. A espessura da camada de fulereno foi mantida constante em 40 nm [6].
- e) Finalizando, quatro eletrodos de alumínio são depositados sobre a amostra, também por evaporação térmica em cadinho de W, usando máscara para delimitação da região de cada dispositivo na amostra. Cada amostra fornece quatro dispositivos com área ativa de 14 mm^2 cada um.

Na Figura 3.5 é mostrado um esboço do dispositivo em sua forma final, em uma vista lateral.

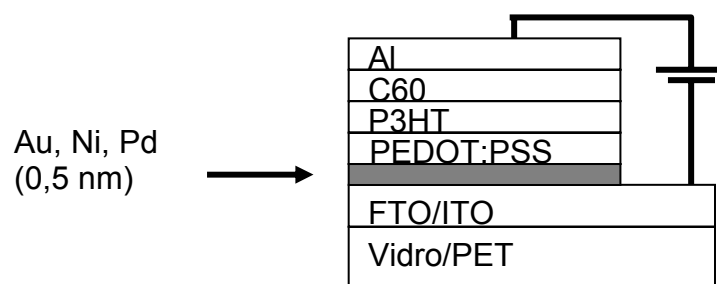


Figura 3.6: Dispositivo na sua forma final. Na figura nota-se a presença da nanocamada de 0,5 nm de metais cuja função trabalho está próxima ao nível de HOMO do PEDOT:PSS.

3.3. Medidas de Espessura

A medida de espessura de uma camada de determinado material é importante neste trabalho, pois a espessura está diretamente relacionada à eficiência do dispositivo.

A distância de difusão de éxcitons em polímeros varia entre 5 e 20 nm. Para politiofenos, diversas distâncias já foram reportadas entre 5 e 9 nm [27]. Portanto é importante que o filme não seja muito espesso implicando em recombinação dos éxcitons, pois a distância entre eles seria muito grande para que ocorresse a dissociação e, portanto eles voltariam a se combinar; como também é importante que o filme não seja pouco espesso, ficando mais fino que a rugosidade do substrato, pois o material se depositaria nos vales e deixando os picos em contato com os eletrodos, o que ocasionaria curtos internos.

Para a obtenção desta medida é feito o seguinte procedimento:

- a) O filme é riscado com a ponta de um alfinete quando o filme é de um material orgânico ou é feito um degrau protegendo parte da amostra quando o material é evaporado;
- b) Com a ponta do perfilômetro percorre-se a superfície da amostra na direção transversal ao risco ou ao degrau;
- c) Mede-se então, a diferença de altura entre um ponto de referência R (na superfície do filme) e o fundo do vale (risco) M, como é mostrado na Figura 3.7. A obtenção da medida é feita, portanto, baseando-se na subtração entre M e R.

Esse procedimento é realizado em diferentes regiões da amostra, para que se obtenha um valor médio da espessura do filme.

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.

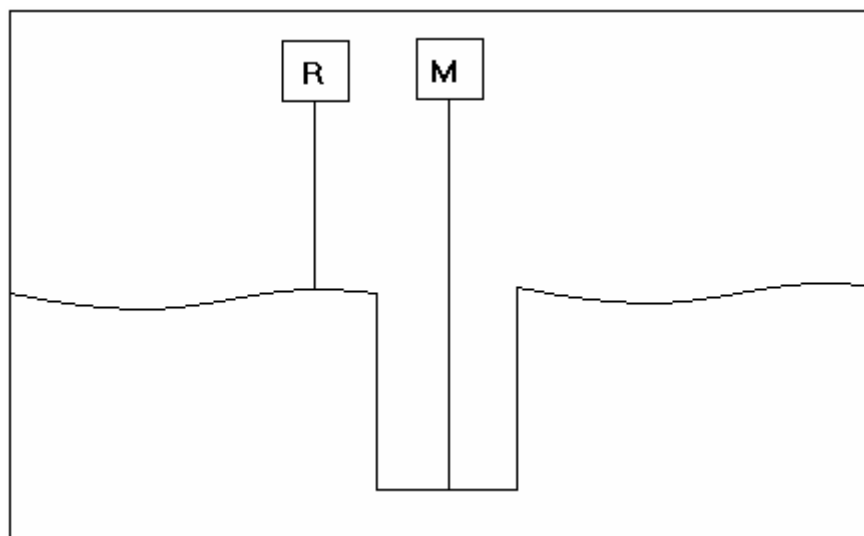


Figura 3.7: Esquema de medida da espessura no perfilômetro Dektak 3.

A tabela 3.2 apresenta os valores para as espessuras dos materiais utilizados na confecção dos dispositivos

Tabela 3.2: Valores de espessura para os materiais utilizados

Material	Espessura (nm)
Nanocamadas metálicas (Au, Ni e Pd)	0,5
PEDOT:PSS	50,0
P3HT	40,0
C60	40,0
V2O5	1,5
Al	100,0

3.4. Medidas Elétricas

Conforme visto na seção 2.5.1, as medidas elétricas são empregadas na caracterização de dispositivos fotovoltaicos e, conseqüentemente, na determinação de sua eficiência.

As medidas de corrente versus tensão aplicada dos dispositivos foram realizadas usando o picoamperímetro KEITHLEY 6487 com fonte de tensão. O equipamento é ligado em série com a amostra, como é mostrado no circuito da figura 3.8. Nos dispositivos estudados, os eletrodos FTO/PEDOT:PSS 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 Basic. As amostras são submetidas a uma tensão que varia de -0,1 V a 0,5 V [9], com passo conhecido e constante. Com os dados coletados, gera-se o gráfico da corrente elétrica versus tensão aplicada, a partir do qual tem-se a curva característica dos dispositivos. O esquema de medidas é visto na Figura 3.8.

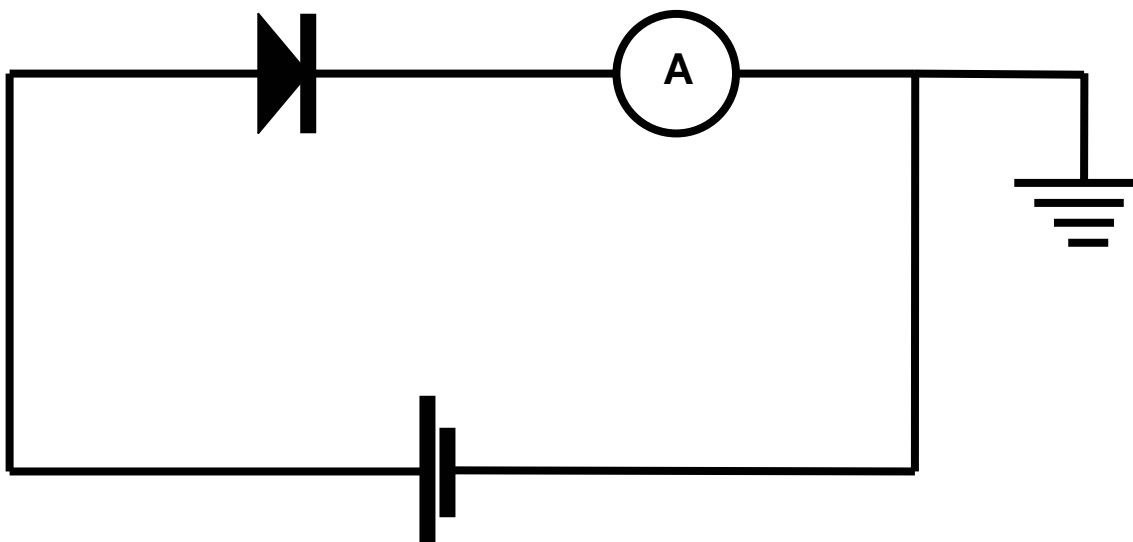


Figura 3.8: Esquema de montagem das medidas elétricas sobre o dispositivo, representado pelo símbolo de um diodo, conforme cita na seção 2.5.1.

Essas medidas foram obtidas no escuro e sob iluminação simulada de um sol (1000 W/m^2). A lâmpada utilizada nos experimentos foi uma Arc Lamp 69907 Power Supply da Oriel Instruments com lâmpada de xenônio e filtro AM 1,5.

Em calibração feita na Unicamp observou-se que no fotodetector calibrado OSD5-5T uma corrente de 1,7 mA, quando se incide 1000 W/m^2 . Desta forma, a equação experimentalmente se caracteriza por:

$$\Phi_{AM1.5} = 5,9 \times 10^5 \times I_{\text{fot.calibr.}} \quad (2.11)$$

A partir da revisão bibliográfica, elabora-se este trabalho de pesquisa que visa verificar a aplicabilidade de técnicas conhecidas, visando alterações nos fatores que influenciam no PCE de dispositivos fotovoltaicos a partir da alteração controlada da interface eletrodo/polímero com nanocamadas de materiais de alta função trabalho.

4. Resultados e discussões

Neste capítulo serão discutidos e apresentados os resultados obtidos a partir da inserção de nanocamadas na interface eletrodo polímero, conforme proposto. Nas situações apresentadas foi verificada a influência de nanocamada metálica depositada na interface PEDOT/FTO em dispositivos de arquitetura tricamada PEDOT:PSS/P3HT/C₆₀. A influência da NCM (nanocamada metálica) é investigada através da verificação na mudança de parâmetros como: resistências em série e de fuga (“shunt”), tensão de circuito aberto e corrente de curto circuito. Essa investigação se dá por meio da caracterização da curva de corrente por tensão, observando os padrões da seção 2.5.1, esta feita sob iluminação de AM1,5.

4.1. Nanocamadas Metálicas

O estudo dos dispositivos com nanocamada metálica visa investigar a influência da NCM de alta função trabalho nas resistências série e “shunt” do dispositivo: FTO/NCM/PEDOT:PSS/P3HT/C₆₀/Al, verificando a alteração de parâmetros determinadores da eficiência de dispositivos fotovoltaicos com a modificação do eletrodo transparente pela deposição da nanocamada metálica.

A verificação da alteração de funcionamento de dispositivos foi reportada por Bèrnede et al [9], onde observou-se uma melhoria na eficiência do dispositivo a partir da deposição de nanocamadas de ouro variando entre 0 e 1,5 nm, onde o melhor resultado é reportado para espessura de 0,5 nm. Devido a sua alta função trabalho (5,1 eV) e pelo fato de a nanocamada metálica não se distribuir uniformemente sobre o eletrodo, é obtida melhoria na eficiência do dispositivo.

Níquel e paládio foram usados para comparação com os resultados obtidos para ouro, por possuírem alta função trabalho, próximo ao valor registrado para ouro. Para este estudo a espessura estimada das amostras é 0,5 nm, baseado nos melhores resultados de [9].

Para análise das resistências em série (R_s) e de fuga (R_{SH}) dos dispositivos confeccionados, foi utilizado o modelo matemático descrito na seção 2.5.1. A curva $I \times V$ possui influência desses dois resistores.

Nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3, temos as imagens em AFM das nanocamadas dos metais de alta função trabalho depositados. A NCM foi depositada sobre ITO, visto que este possui maior homogeneidade quando comparado com FTO, onde foram observadas formações de cristalitos, além de uma alta rugosidade, conforme visto na figura 4.4, dificultando na visualização da NCM depositada.

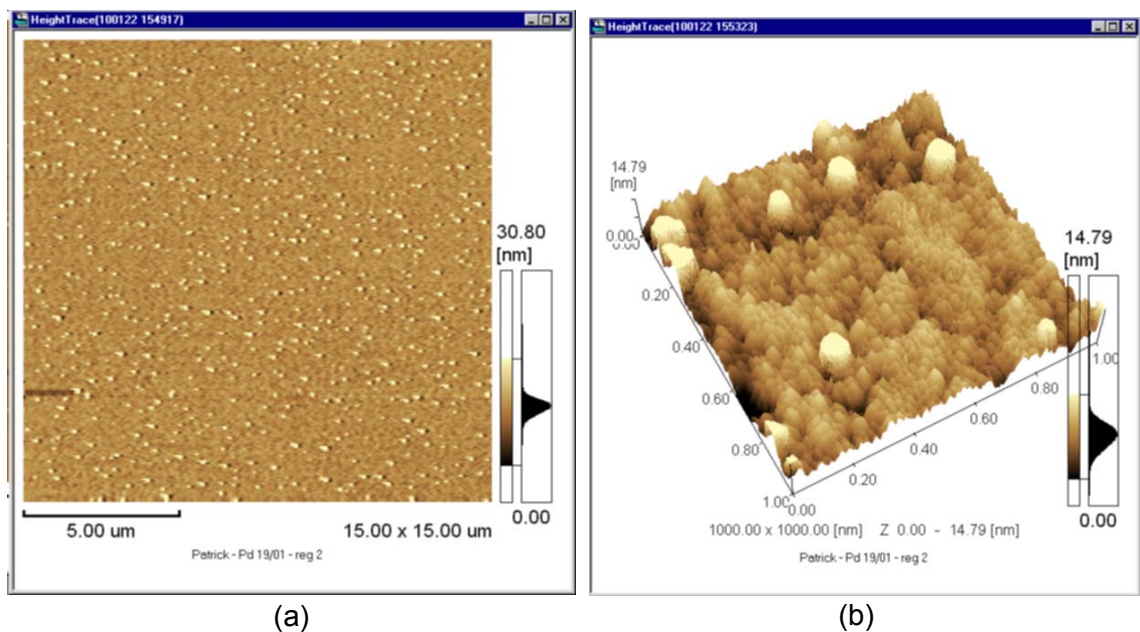


Figura 4.1.: Imagem em AFM da nanocamada de paládio depositada sobre ITO. Os aglomerados mostram que a deposição da nanocamada não ocorre uniforme devido a rugosidade do substrato.

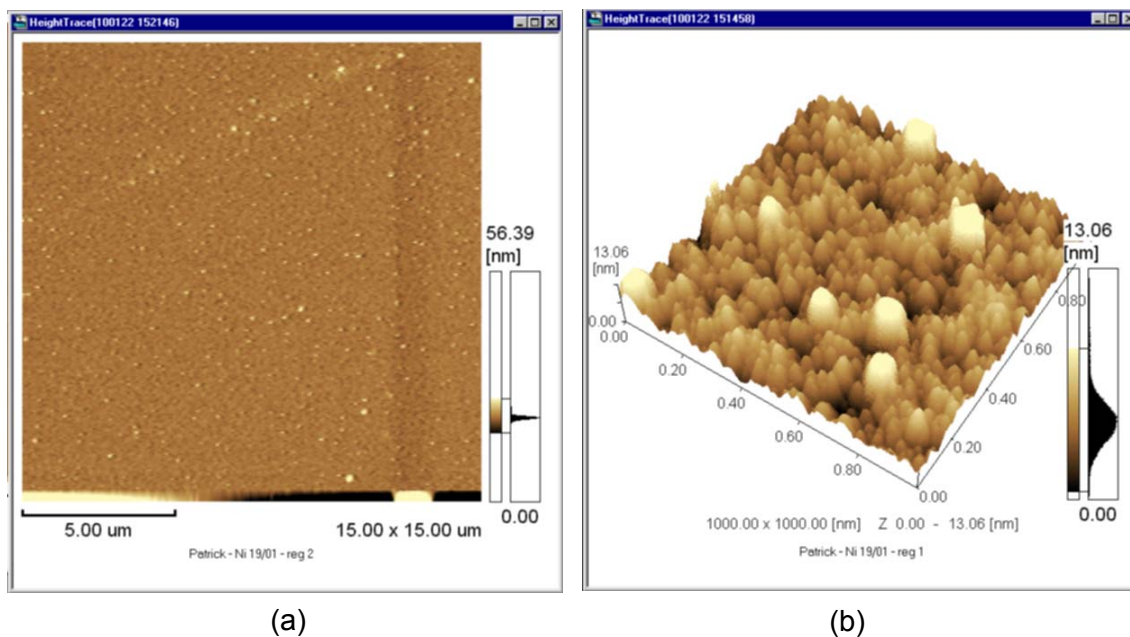


Figura 4.2: Imagens de AFM da nanocamada de níquel ITO. Os aglomerados vistos na amostra mostram que o material depositado não fez uma camada uniforme, indicando deposição em forma de nanopartículas.

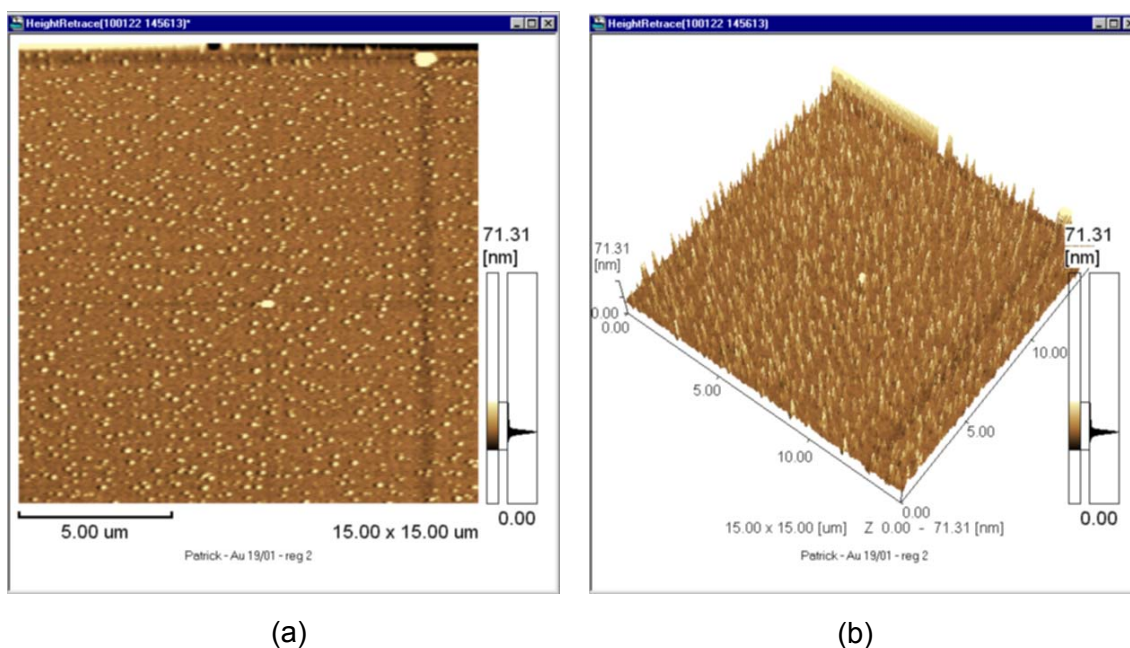
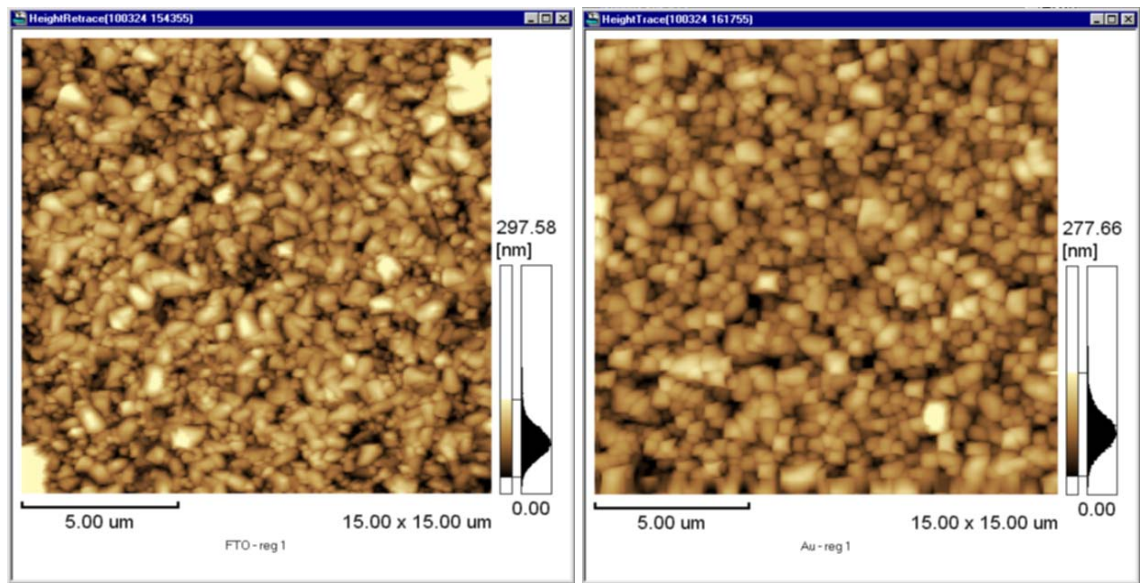


Figura 4.3: Imagem em AFM da nanocamada de ouro sobre ITO. A imagem mostra os mesmos aglomerados vistos nas figuras 4.1 e 4.2.

As imagens em AFM mostram que devido à rugosidade do substrato ser maior que a espessura da NCM estimada, ocorreu que a deposição dos metais foi de forma desordenada e aleatória; observa-se a formação de pequenos aglomerados.



(a)

(b)

Figura 4.4: Imagens em AFM de (a) FTO e (b) FTO coberto com camada de 0,5 nm de ouro.

Os resultados das medidas elétricas de $I \times V$ para o dispositivo são apresentados na tabela 4.1. Os gráficos apresentados na figura 4.5 refletem uma tendência para cada situação exposta ao dispositivo; a tabela 4.1 representa a média dos resultados obtidos para uma série de 16 amostras em cada caso, confirmando a tendência observada na figura 4.5. As medidas elétricas foram consideradas no intervalo entre -0,1V e 0,5V e a intensidade luminosa de um sol (1000 W/m^2), simulada através de filtro AM 1,5.

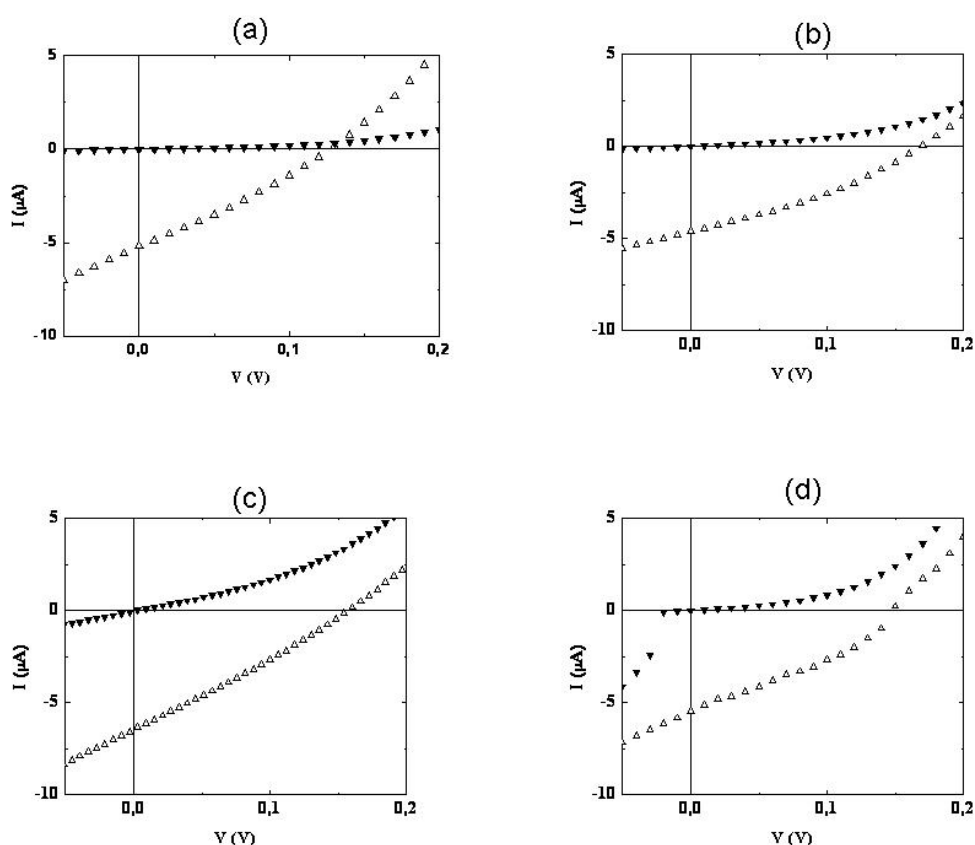


Figura 4.5: Gráficos I x V para análise pela definição da seção 2.5.1. Os triângulos pretos sinalizam que a amostra não está exposta à luz, triângulos claros representam a amostra exposta a iluminação de um Sol (AM 1,5). (a) Dispositivo sem nanocamada; (b) com nanocamada de ouro; (c) com nanocamada de Paládio e (d) com nanocamada de níquel.

Os dados necessários para a investigação podem ser extraídos dos gráficos da figura 4.5.

Tabela 4.1: Resumo dos resultados obtidos a partir de gráficos como os apresentados na figura (4.4) sob iluminação de AM 1,5 simulação solar.

Dispositivo	V_{OC} (V)	J_{SC} (A/m ²)	FF	η ($\times 10^{-5}$)	R_S (Ω)	R_{SH} (Ω)
FTO/PEDOT:PSS/P3HT/C ₆₀ /Al	0,14±0,02	0,37±0,02	0,26	1,35	2,25x10 ⁴	3,14x10 ⁴
FTO/Au/PEDOT:PSS/P3HT/C ₆₀ /Al	0,17±0,02	0,47±0,04	0,33	2,63	2,18x10 ⁴	7,95x10 ⁴
FTO/Pd/PEDOT:PSS/P3HT/C ₆₀ /Al	0,15±0,02	0,42±0,04	0,28	1,87	1,81x10 ⁴	2,72x10 ⁴
FTO/Ni/PEDOT:PSS/P3HT/C ₆₀ /Al	0,15±0,02	0,36±0,03	0,33	1,77	1,25x10 ⁴	4,18x10 ⁴

A partir da tabela 4.1 é possível observar uma melhoria de 95%, 38% e 31% na eficiência do dispositivo para as nanocamadas de Au, Pd e Ni respectivamente, quando comparado ao mesmo dispositivo sem a

nanocamada depositada, seguindo ao proposto na seção 2.5.1 a respeito de um dispositivo ideal e suas resistências.

No entanto, na alteração das resistências investigadas, é observada uma redução percentual de 3%, 19% e 44% na resistência em série e aumento de 153% se empregada NCM de Au e 33% para Ni, na resistência “shunt”. Já para a nanocamada de paládio, houve uma queda na resistência “shunt” de 13%.

Considerando os parâmetros observados na tabela 4.1, vemos que a NCM de Au apresenta a maior alteração, quando os parâmetros são analisados em conjunto. O aumento em R_{SH} mostra que houve redução na recombinação de portadores nas interfaces dos eletrodos e/ou na interface das camadas D/A. Um detalhe que esclarece essa alteração nas resistências é o fato da função trabalho dos metais usados ser próximos ao nível de HOMO do PEDOT:PSS, conforme pode ser observado na figura 4.6, o que leva a formação de um contato ôhmico na interface eletrodo/polímero.

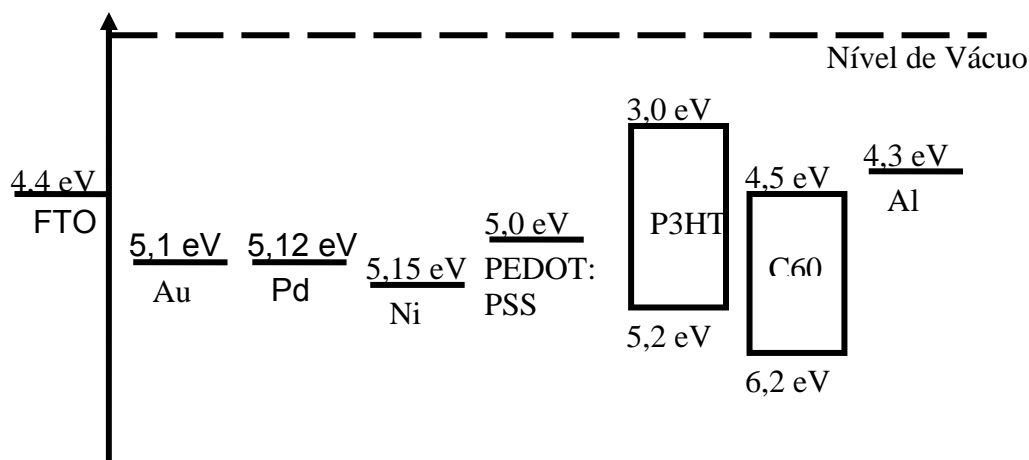


Figura 4.6: Diagrama de energia ilustrando as funções trabalho dos materiais usados e os níveis de HOMO e LUMO para o P3HT e o C₆₀.

Já a alteração de R_s implica no aumento da transferência de portadores livres das camadas orgânicas para os eletrodos. A disposição da nanocamada depositada é irregular, o que leva à alteração da morfologia da superfície do substrato, conforme visto nas figura 4.1 a 4.3. A morfologia da superfície do eletrodo é um dos fatores que influenciam na alteração de R_s , no caso, na redução.

Os resultados aqui apresentados estão em concordância com os já reportados por Bèrnedede [9] e Kouskousa [38] para NCM de Au. Os materiais para camada ativa foram evaporados à pressão de base 10^{-4} torr. O grupo concluiu que a presença de nanocamada de ouro na interface eletrodo/polímero levou a melhoria na performance do funcionamento do dispositivo [38].

O polímero semicondutor utilizado nesta dissertação é depositado por centrifugação em contato com ambiente, sendo passível de dopagem pelo ar [24], resultando em menores valores para os parâmetros apresentados. Em contrapartida à [9] e [38], cujas camadas ativas são evaporadas, favorecendo um melhor controle das interfaces.

Medidas elétricas de $I \times V$ usando a nanocamada metálica na interface PEDOT:PSS/P3HT foram feitas sob as mesmas condições aplicadas aos dispositivos cuja alteração concerne a interface eletrodo/polímero; no entanto, é observado que ocorre curto-circuito nas amostras. Foram construídos 16 dispositivos para cada NCM utilizada e não houve resposta (tensão de circuito aberto e corrente de curto circuito) nos dispositivos medidos, lhes conferindo um caráter ôhmico.

4.2. Pentóxido de Vanádio (V_2O_5)

Yi et al [35] investigaram a influência de V_2O_5 em transistores híbridos de base permeável. Verificou-se que, com a inserção do material, houve melhoria no funcionamento do transistor em estudo, e propiciando-lhe a possibilidade de funcionar em tensões mais baixas, pois V_2O_5 melhorou a injeção de elétrons no anodo.

Uso de pentóxido de vanádio nas células fotovoltaicas investigadas visa à melhora nos parâmetros estudados aqui, a partir do efeito observado em transistores, ocasionando aumento da transferência de elétrons para o eletrodo de alumínio.

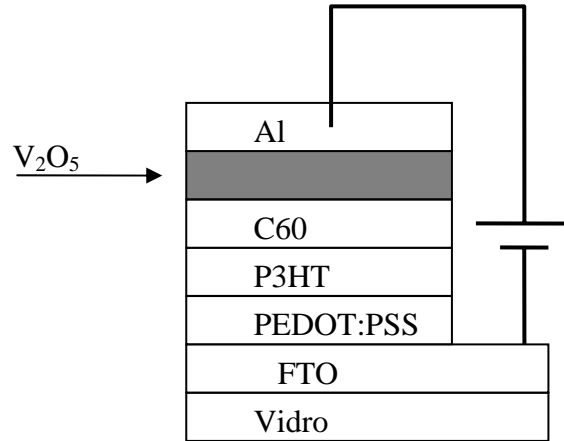


Figura 4.7: Esquema de montagem do dispositivo com V_2O_5 .

Duas situações foram investigadas neste estudo. A primeira, insere a nanocamada de V_2O_5 , como visto na figura 4.7, sem a NCM inserida; na seqüência é investigada a influencia de V_2O_5 em dispositivos cuja interface eletrodo/polímero é alterada com NCM. Para esta segunda situação, foram analisados dispositivos com NCM de Au, pois apresentaram melhor performance, quando são analisados os parâmetros combinados. A tabela 4.2 apresenta os resultados para uma série de 16 dispositivos, a figura 4.8 ilustra a tendência de comportamento dos mesmos.

Tabela 4.2: Comparação de resultados entre dispositivos sem e com a nanocamada de V_2O_5

Dispositivo	V_{OC} (V)	J_{SC} (A/m^2)	FF	$\eta \times 10^{-5}$	$R_S \times 10^4$ (Ω)	$R_{SH} \times 10^4$ (Ω)
FTO/PEDOT:PSS/P3HT/C ₆₀ /Al	0,14±0,02	0,37±0,02	0,26	1,35	2,25	3,14
FTO/PEDOT:PSS/P3HT/C ₆₀ /V ₂ O ₅ /Al	0,14±0,02	0,55±0,04	0,37	2,84	0,93	3,46

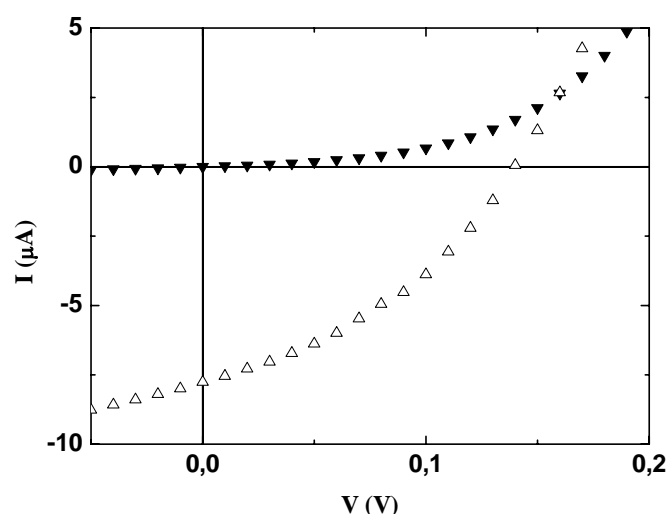


Figura 4.8: Gráfico I x V do dispositivo FTO/PEDOT:PSS/P3HT/C₆₀/V₂O₅ (1,5 nm)/Al

Condizente com o publicado em [35], ocorreu aumento na transferência de elétrons. É observado um aumento de 48% na densidade de corrente de curto circuito quando a nanocamada de óxido é inserida, conseqüência da redução da resistência em série do dispositivo, sem alterações na tensão de circuito aberto.

Para o dispositivo FTO/Au/PEDOT:PSS/P3HT/C₆₀/Al foi observado que houve mudanças nos parâmetros observados, quando inserida a nanocamada de V₂O₅. Vemos, na tabela 4.3 que a densidade de corrente (J_{SC}) caiu em aproximadamente 50% quando V₂O₅ foi incluído no dispositivo, além do fato que a eficiência do dispositivo sofreu uma redução em 79%, sendo inferior, quando comparadas ao mesmo dispositivo sem V₂O₅.

Tabela 4.3: Comparação de resultados entre dispositivos com e sem nanocamada de V₂O₅ para dispositivos que possuem a nanocamada de ouro.

Dispositivo	V _{OC} (V)	J _{SC} (A/m ²)	FF	η x10 ⁻⁵	R _S x10 ⁴ (Ω)	R _{SH} x10 ⁴ (Ω)
FTO/Au/PEDOT:PSS/P3HT/C ₆₀ /Al	0,17±0,05	0,47±0,04	0,33	2,63	2,18	7,95
FTO/Au/PEDOT:PSS/P3HT/C ₆₀ /V ₂ O ₅ /Al	0,16±0,02	0,22±0,02	0,22	0,79	4,92	5,06

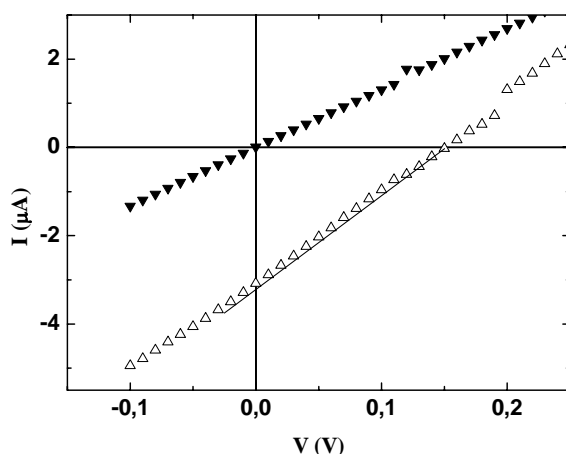


Figura 4.9: Gráfico I x V do dispositivo FTO/Au/PEDOT:PSS/P3HT/C₆₀/V₂O₅/Al. Pode-se observar, a partir do gráfico, que ocorreram alterações nos parâmetros avaliados.

A figura 4.10 ilustra os níveis de energia dos materiais utilizados nesta etapa.

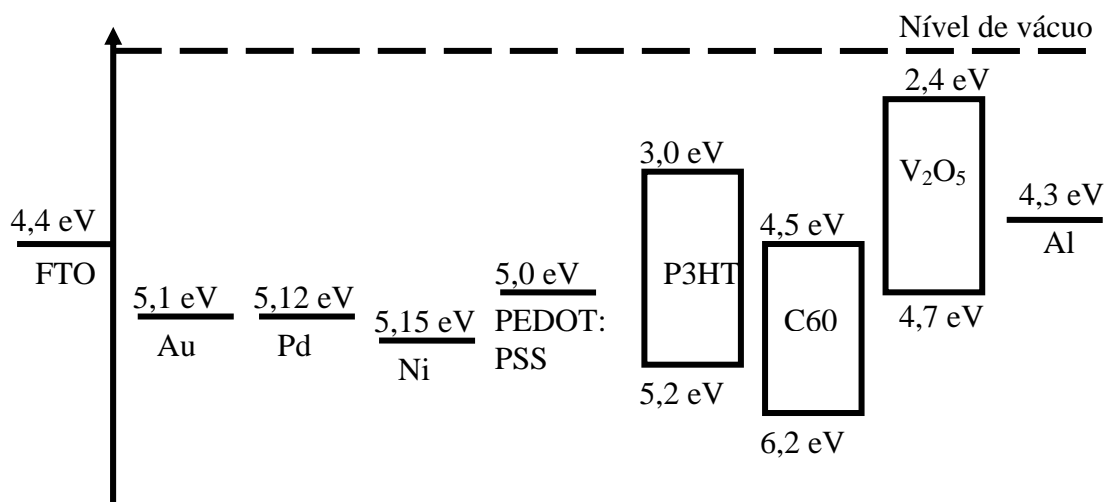


Figura 4.10: Diagrama de níveis de energia para os materiais utilizados, com atenção para os valores da banda de condução (2,4 eV) e banda de valência (4,7 eV) para o V₂O₅.

V₂O₅ é utilizado na maioria dos casos, para a melhoria da injeção de portadores de cargas positivas [35]. Considerando que os valores para as bandas de valência e de condução, são, respectivamente, 4,7 e 2,4 eV em relação ao nível de vácuo [23], este óxido não deveria contribuir para a melhoria da injeção eletrônica de C₆₀ para Al, como apresentado no diagrama de níveis de energia dos materiais utilizados apresentados na figura 4.10.

No entanto, não há certeza sobre a estrutura de óxido de vanádio e de sua camada de valência uma vez depositado o filme, visto que estes óxidos podem ser formados, com estados de oxidação +5, +4, +3 e +2 e fases identificadas com composição intermediária [35] que levam a estados de energia em diferentes níveis, além da possibilidade de introduzir estados de acolhimento transitório para os elétrons na interface entre o C₆₀ e Al. Sendo assim, a importância na melhoria da injeção eletrônica seria exibida por defeitos e não V₂O₅ estequiométrico depositado.

Foram feitas medidas de absorvância e transmitância em função do comprimento de onda com amostras, as quais possuíam somente a nanocamada metálica a fim de se verificar a absorção de pólarons pelos aglomerados formados na superfície do substrato. Porém, devido a espessura da camada ser fina, não foi possível obter algum dado conclusivo a respeito deste tópico.

5. Conclusão

Este trabalho foi elaborado com o intuito de entender qual o efeito da alteração da morfologia dos eletrodos sobre os dispositivos fotovoltaicos, quando uma nanocamada metálica é inserida. As principais conclusões são apresentadas a seguir.

- A inclusão de nanocamadas metálicas, cujo valor de função trabalho é elevado, na ordem de 0,5 nm resulta em melhorias de até 95% na eficiência nos dispositivos estudados nesta dissertação, como consequência da alteração das resistências R_S e R_{SH} dos dispositivos (redução de até 50% em R_S e aumento de até 250% em R_{SH}).
- Os melhores resultados são obtidos quando a nanocamada de ouro é inserida, levando a aumento na eficiência de 95%, em comparação quando a nanocamada não é utilizada.
- O uso de nanocamadas metálicas na interface polímero/polímero ocasiona curto-circuito, inutilizando, assim o dispositivo.
- A inclusão de pentóxido de vanádio ao eletrodo de alumínio levou a um aumento na eficiência do dispositivo em 110%, quando comparado com o mesmo dispositivo sem esta nanocamada.
- No entanto, a inclusão de ouro e pentóxido de vanádio no mesmo dispositivo, em oposto ao explorado, uma queda de 69% na sua eficiência é observada.

Com este trabalho, conclui-se que:

A aplicabilidade de nanocamadas de materiais condutores de alta função trabalho oferece uma alternativa na melhoria da eficiência em fotovoltaicos orgânicos, através da alteração da morfologia da superfície dos eletrodos. A repetição dos mesmos procedimentos está sendo feita para ITO, a fim de se verificar melhorias nos dispositivos já testados sobre FTO.

6. Referências

1. C. W. Tang, Two-Layer organic photovoltaic cell, *Appl Phys Lett*, 48, 2, 183 (1986)
2. F. Yang, S. R. Forrest, *Adv. Mater.* 18, 2018 (2006)
3. S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Solid Films* 111, 93 (1984)
4. R. Valaski, L. Micaroni, R. M. Q. Mello, L. S. Roman, I. A. Hümmelgen *Europ. J. Phys – E* 12, 507 (2003)
5. R. Valaski, L. Micaroni, R. M. Q. Mello, L. S. Roman, I. A. Hümmelgen *Europ. J. Phys – E* 13, 221 (2004)
6. R. Valaski, F. Muchenski, R. M. Q. Mello, L. Micaroni, L. S. Roman, I. A. Hümmelgen, *J. Solid State Electrochem* 10, 24 (2006)
7. B. Pradhan, S. K. Batabyal, A. J. Pal, *Appl. Phys. Lett.* 88, 093106 (2006)
8. R. L. Patyk, B. S. Lomba, A. F. Nogueira, C. A. Furtado, A. P. Santos, R. M. Q. Mello, L. Micaroni, I. A. Hümmelgen, *Phys. Stat. Sol. (RRL)* 1, 43 (2007).
9. J. C. Bernède; Y. Berredjem; L. Cattin, et al, *Appl Phys Lett*, 92, 083304 (2008)
10. A.E. Becquerel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 9, 145 (1839)
11. W. Smith, *Nature*, 7, 303, 1873
12. A. Pochettino, *Acad. Lincei Rend.*, 15, 355 (1906)
13. H. Spanggaard, F.C. Krebs, *Sol Energ Mat Sol Cells*, 83, 125 (2004)
14. D. R. Kearns, M. Calvin, *J Chem Phys*, 29, 950 (1958)
15. N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, 258, 1474 (1992)
16. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, 318, 162 (1985)
17. C. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N. S. Sariciftci, *Organic Photovoltaics Concepts and Realization*, Springer (2003)

18. P. W. Atkins, Physical Chemistry Sixth Edition, Oxford University Press (1990)
19. J. J. M. Halls, Photoconductive properties of conjugated polymers (dissertação), 1997
20. L. J. A. Koster, Device physics of donor/acceptor – blends solar cells, (Tese), 1975
21. T. Ito, H. Shirakawa and S. Ikeda, J Polym Sci Polym Chem, 12, 11-20, 1974
22. W. Brütting, Physics of Organic Semiconductor (2005), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
23. M. Granström, Macromolecular Microstructures, Dissertation n° 432, Linköping Studies in Science and Technology (1996) (Dissertação).
24. Chien-Cheng Liu, Chia-Ming Yang, Wen-Hsing Liu, Hua-Hsien Liao, Sheng-Fu Horng and Hsin-Fei Meng, Synthetic Met 159, 12, (2009), 1131.
25. I. D. Parker, J. of Appl. Phys., 75, 1656 (1994)
26. K. Petritsch, Organic Solar Cell Architectures, (Tese) – 2000
27. A. Geiser, B. Fan, H. Benmansour, F. Castro, J. Heier, B. Keller, K. E. Mayerhofer, F. Nüesch and R. Hany, Sol Energ Mat Sol Cells, 92, 464-473 (2008)
28. F. M. Nodari, Propriedades opto-eletrônicas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em bicamadas (Dissertação) (2005)
29. S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, Conjugated polymer-based organic solar cells, Chem Rev, 107, 1324 (2007)
30. D. R. Wight, I.D. Blenkinsop, W. Harding, Phys. Rev. B., 23, 5495 (1981)
31. L. S. Roman, A investigação das propriedades elétricas do PPV (poli p-fenileno vinileno) e de interfaces PPV/metal (Dissertação) (1996)
32. Y. Kim; A. M. Ballantyne; J. Nelson, et al., Org Electron, 10, 205-209 (2009)
33. C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, Adv Funct Mat, 11, 15 (2001)
34. S. Marchant, P.J.S. Foot, MAT SCI ENG B-SOLID, 269-273 (1991)
35. G. F. Malgas, C. J. Arendse, S. Mavundla, et al., J Mater Sci, 43, 5599 (2008)

36. M. Yi, S. Yu, C. Feng, T. Z., D. Ma, M. S. Meruvia and I. A. Hümmelgen, *Org Electron*, 8, 311 (2007)
37. Y. W. Park, A. Denenstein, C. K. Chiang, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, *Sol. State. Comm* 29, 747 (1979)
38. L. Pietronero, *Synthetic. Met* 8, 225 (1983).
39. I. D. Parker, *J. Appl. Phys.*, 75, 1656 (1994)
40. B. Kouskoussa, M. Morsli, K. Benchouk, G. Louarn, L. Cattin, A. Khelil and J. C. Bernède, *Phys. Stat. Solid. A*, 2, 311 (2009)
41. V. Shrotriva, G. Li, Y. Yao, C. W. Chu, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 073508.
42. <http://blaskarm.wordpress.com/2007/09/14/lets-face-the-truth-about-climate-change-mitigation-i/>