

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

Natasha Ariane Diniz Yamamoto

PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELÉTRICAS DE COPOLÍMEROS  
BASEADOS EM UNIDADES DE TIOFENO, FLUORENO E  
FENILENO PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS  
FOTOVOLTAICOS.

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física, sob a orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lucimara Stolz Roman.

CURITIBA

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

Natasha Ariane Diniz Yamamoto

PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELÉTRICAS DE COPOLÍMEROS  
BASEADOS EM UNIDADES DE TIOFENO, FLUORENO E  
FENILENO PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS  
FOTOVOLTAICOS.

CURITIBA

2010

# ÍNDICE

<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>3</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>5</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>6</b>
<b>PREFÁCIO.....</b>	<b>7</b>
<b>CAPÍTULO 1 .....</b>	<b>9</b>
<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>9</b>
1.1 Polímeros conjugados .....	9
1.2 Fullerenos .....	15
1.3 Absorção e fotoluminescência .....	16
1.4 Dispositivos fotovoltaicos orgânicos .....	18
Caracterização de dispositivos fotovoltaicos .....	20
Eficiência Quântica Externa ( <i>IPCE</i> ).....	20
Tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) e corrente de curto circuito ( $I_{sc}$ ) .....	21
Curvas características $J \times V$ .....	22
Fator de preenchimento (FF) e Eficiência de conversão de potência ( $\eta$ ) .....	25
Sistema bicamada .....	26
Sistema heterojunção .....	27
Corrente limitada por contato .....	28
Corrente limitada por carga espacial.....	29
Modelo de transporte elétrico em sistemas bicamada.....	32
<b>CAPÍTULO 2 .....</b>	<b>37</b>
<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>37</b>
2.1 Materiais.....	37

2.2 Construção dos dispositivos .....	39
Preparação do ânodo (eletrodo transparente).....	39
Preparação das camadas ativas .....	41
Dispositivos monocamada: FTO/PEDOT-PSS/copolímero/Al .....	42
Dispositivos bicamada: FTO/PEDOT-PSS/copolímero/C <sub>60</sub> /Al .....	42
Dispositivos heterojunção: ITO/PEDOT-PSS/(copolímero:PCBM)/Al ..	44
2.3 Medidas ópticas e elétricas .....	47
Espectros de absorção e fotoluminescência .....	47
Espectro dinâmico .....	48
Curvas características J x V.....	49
2.4 Medidas de espessura.....	52
2.5 Morfologia.....	53
Microscopia de Força Atômica (AFM) .....	53
<b>CAPÍTULO 3 .....</b>	<b>56</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>56</b>
3.1 Propriedades ópticas e morfológicas .....	56
3.2 Sistema monocamada: FTO/PEDOT-PSS/copolímero/Al.....	61
3.3 Sistema bicamada: FTO/PEDOT-PSS/copolímero/C <sub>60</sub> /Al.....	65
3.4 Sistema heterojunção: ITO/ PEDOT-PSS/ copolímero:PCBM/Al .....	82
<b>CAPÍTULO 4 .....</b>	<b>94</b>
<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>94</b>
Sugestões para trabalhos futuros .....	95
REFERÊNCIAS .....	96



## AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho foi possível graças ao apoio de muitas pessoas que gentilmente cederam um pouco do seu tempo nas diversas etapas deste estudo, seja no auxílio em experimentos, discussões de resultados ou sugestões para melhoria deste documento. Não há palavras capazes de descrever a minha gratidão. Ainda assim, faço destas linhas meus sinceros agradecimentos a cada uma delas.

Em especial, agradeço à professora doutora Lucimara Stolz Roman pela orientação, dedicação e confiança em mim depositadas. Por ser um exemplo de seriedade e perseverança que me inspirou nos momentos árduos. Agradeço pela amizade, carinho e pelas oportunidades proporcionadas desde a iniciação científica.

Aos amigos do DiNE, Cadu, Daniel, Fabiano, Luiz Carlos e Nicolas por partilhar comigo seu conhecimento e experiência, apoiando-me e tornando o laboratório um ambiente de trabalho tão agradável.

Não posso deixar de agradecer a importante contribuição de Carla Daniele Canestraro como amiga e mentora, que me ensinou a fazer meu primeiro dispositivo fotovoltaico. Sua presença constante nos experimentos e discussões foi essencial para a conclusão deste trabalho.

À professora doutora Leni C. Akcelrud e aos alunos Bruno Nowacki e Isabel Grova pela síntese dos copolímeros estudados e pelas discussões dos resultados.

Agradeço à doutora Ana Cláudia Arias, minha supervisora durante o estágio no *Palo Alto Research Center*, pela incrível oportunidade de aprendizado ao lado de pessoas tão competentes e entusiasmadas. Agradeço também a Leah Lavery, Gregory Whiting, Tse Nga, Brent Krusor, Jürgen Daniel and Beverly Russo pela amizade e pelo precioso auxílio nos experimentos.

Ao doutor Rogério Valaski pelo constante incentivo à minha carreira acadêmica e por me ensinar técnicas e fundamentos indispensáveis para minha formação.

Aos professores doutores Marlus Koehler, Marcos Gomes Eleutério da Luz, Marco Cremona e à doutora Andréia Gerniski Macedo pelas valiosas correções e discussões que contribuíram significativamente para este trabalho.

Agradeço também aos professores Evaldo Ribeiro e Márcio Bettega pelo apoio e motivação para a realização do mestrado.

Aos queridos amigos Andressa, César, Caroline, Camila, Elis, Klaus, Luciana, Thiago e Tromer pela sincera amizade e companherismo. Obrigada por serem os responsáveis pelos momentos mais divertidos durante esses dois anos. Em especial, agradeço ao meu melhor amigo Marcelo pelo carinho e apoio incondicionais desde a graduação.

Agradeço aos meus amados pais, Terezinha e Yuji, e à minha querida irmã Rubia, por todo o amor, dedicação e não apenas por acreditarem nos meus sonhos, mas também por participarem ativamente da realização de cada um deles.

A Deus agradeço por ter me concedido o dom da vida, o acesso ao conhecimento e o privilégio de ter conhecido pessoas tão especiais.

E finalmente, agradeço a CAPES pelo suporte financeiro.

## RESUMO

Neste trabalho, uma nova série de copolímeros foi investigada como camada doadora de elétrons em dispositivos fotovoltaicos. Por meio da copolimerização é possível combinar propriedades e comportamentos de diferentes materiais. Os copolímeros usados neste estudo consistem de unidades de tiofeno, fenileno e fluoreno, nos quais a quantidade de tiofeno foi mantida constante e variou-se a razão de unidades de fenileno e fluoreno. Para cada copolímero, apresentamos resultados em três estruturas distintas: monocamada, bicamada e heterojunção. Usando moléculas de  $C_{60}$  depositadas por evaporação como aceitadores de elétrons na estrutura bicamada, demonstrou-se o efeito de diferentes espessuras no desempenho dos dispositivos. O transporte elétrico nos dispositivos bicamada foi analisado a partir de um modelo de transporte e injeção de cargas, indicando que há uma dependência das mobilidades efetivas de elétrons e de buracos em função da espessura dos filmes. No sistema de heterojunção, a molécula metanofulereno éster metílico do ácido 6,6-fenil-C61 butírico (PCBM) foi empregada como aceitadora de elétrons em mistura com os copolímeros e os resultados obtidos demonstram boa eficiência de foto-conversão. Para um dos copolímeros, foi encontrada uma concentração ótima de moléculas de PCBM que podem ser adicionadas ao copolímero para maximizar a foto-corrente.

## ABSTRACT

In this work, a new series of co-polymers were investigated as electron donor layer in photovoltaic devices. By means of copolymerization it is possible to combine properties and behaviors of different materials. The copolymers used in this study are composed of thiophene, phenylene and fluorine units, where the thiophene content was kept constant while the fluorine/phenylene ratio was varied. For every co-polymer ratio, we report results in three different structures: monolayer, bilayer and bulk heterojunction. Using vapor-deposited C<sub>60</sub> as the electron acceptor in bilayer structures, we show the effect on the devices performance by altering the copolymer thickness. The charge transport of the bilayer devices were further analyzed using a charge injection/transport model which indicated a dependence of effective mobility on film thickness. For the bulk heterojunction system [6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (PCBM) was used as the electron acceptor and the results have shown good photon-conversion efficiency. For one of these copolymers, it was found an optimum PCBM concentration that can be added to the copolymer in order to increase the photocurrent.

## PREFÁCIO

A necessidade de se desenvolver fontes renováveis e não poluentes de energia, bem como a necessidade de se desenvolver métodos mais simples e mais baratos de produção de tais fontes, estão entre os mais importantes objetos de pesquisa dos dias atuais. Dentre as alternativas que visam atender estas necessidades, dispositivos fotovoltaicos orgânicos baseados em polímeros conjugados têm apresentado resultados promissores. Dispositivos fotovoltaicos têm como objetivo converter luz em eletricidade e os materiais orgânicos oferecem a possibilidade de se produzir dispositivos com grandes áreas ativas, custos menores e metodologia simples de produção.

Diferentemente dos materiais inorgânicos, os materiais orgânicos não possuem ordenação na sua estrutura e são chamados de amorfos. Esta característica faz com que a dissociação e transporte de cargas seja dificultada. Dispositivos fotovoltaicos construídos com apenas um material fotossensível não apresentam bons resultados de eficiência devido à baixa taxa de criação e dissociação das cargas. Como alternativa para superar esse problema, foram desenvolvidos dispositivos baseados no conceito de heterojunção, nos quais dois materiais com diferentes propriedades elétricas são combinados em estrutura bicamada ou em mistura para compor a camada fotossensível e melhorar os processos de geração e transporte de cargas.

Neste trabalho as propriedades ópticas e elétricas de uma série de novos copolímeros foram investigadas em estrutura monocamada, bicamada e heterojunção. Esse estudo foi desenvolvido no período de julho de 2008 a junho de 2010 no Laboratório de Dispositivos Nano-estruturados (DiNE) localizado na Universidade Federal do Paraná sob o programa de Pós-Graduação em Física. Durante o período de janeiro a junho de 2010, foi realizado um estágio no *Electronic Materials and Devices Laboratory* do *Palo Alto Research Center* localizado no estado da Califórnia, Estados Unidos. Parte dos resultados reportados nesta dissertação foi obtida durante este estágio.

No capítulo 1 é apresentada uma introdução geral sobre polímeros conjugados e seu uso em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Os parâmetros para a caracterização são discutidos e a partir deles pode-se comparar dispositivos baseados em diferentes materiais e estruturas.

O capítulo 2 descreve os materiais e os procedimentos experimentais utilizados na construção e na caracterização dos dispositivos para cada um dos sistemas investigados. No capítulo 3 são discutidos os resultados obtidos na caracterização óptica e morfológica dos materiais utilizados, bem como os resultados dos dispositivos fotovoltaicos: na seção 3.2 são apresentados os resultados para o sistema monocamada, na seção 3.3, sistema bicamada e na seção 3.4, sistema heterojunção. Finalmente, o capítulo 4 traz as conclusões, considerações finais e sugestões para trabalhos futuros.

# CAPÍTULO 1

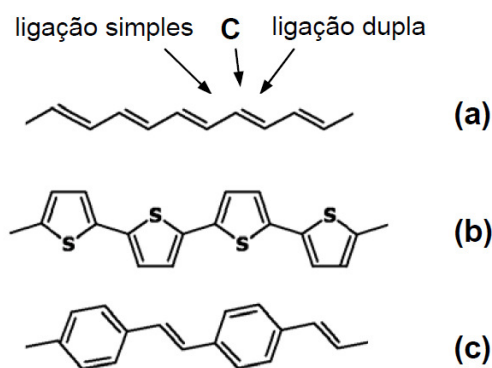
## INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão discutidas as características e propriedades que permitem a utilização de materiais como polímeros conjugados e fulerenos como camadas fotossensíveis em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Também serão apresentados os princípios de operação e os principais parâmetros empregados na caracterização e comparação destes dispositivos. Na última seção do capítulo, serão abordados os principais mecanismos de transporte e injeção de cargas nestes dispositivos.

### 1.1 Polímeros conjugados

Os materiais poliméricos têm sido utilizados em uma enorme variedade de aplicações devido a sua fácil processabilidade, baixo peso e estabilidade mecânica. O conceito de que polímeros apresentam somente comportamento de isolante elétrico mudou em 1977 quando H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid e A. J. Heeger descobriram que o polímero poliacetileno, quando dopado com iodo, passa a conduzir eletricidade [1]. Esta descoberta rendeu o prêmio Nobel em Química em 2000 e iniciou um novo campo em pesquisas científicas: polímeros condutores, também conhecidos por metais sintéticos. A condutividade elétrica dos polímeros varia de isolante ( $<10^{-10}$  S/cm) à metálica ( $\approx 10^3$  S/cm), o que permite as mais variadas aplicações [2], como por exemplo, na área de eletrônica. Diodos [3], transistores [4], diodos emissores de luz (LEDs) [5], lasers [6], fotodiodos [7] e células solares [8] baseados em polímeros têm apresentado resultados promissores.

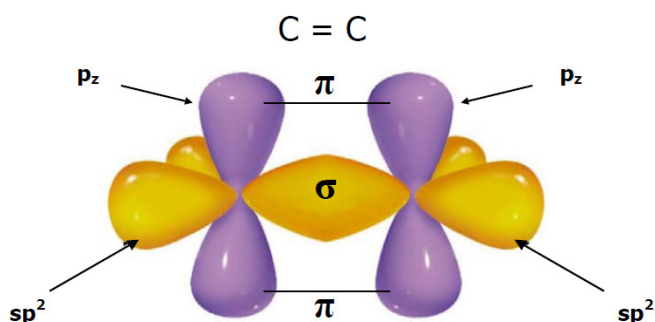
Os polímeros condutores pertencem à classe dos polímeros conjugados e a principal característica é a alternância de ligações simples e duplas entre átomos consecutivos de carbono ao longo de toda a cadeia. A figura 1.1 apresenta três exemplos de polímeros conjugados.



**Figura 1.1** – Exemplos de polímeros conjugados: (a) poliacetileno, (b) politiofeno e (c) poli(p-fenileno vinileno). Na figura, S simboliza átomos de enxofre [9].

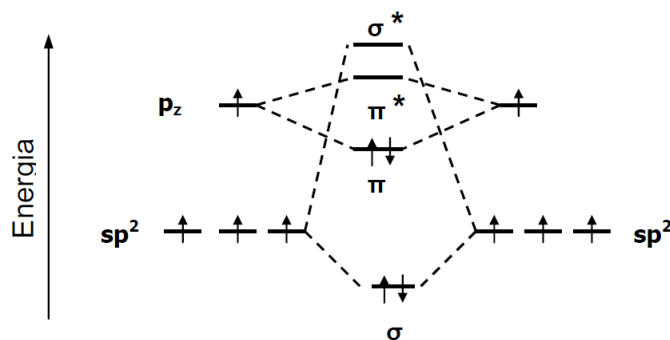
O estado fundamental do carbono é  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Os elétrons de valência hibridizam como consequência da excitação eletrônica de um ou mais elétrons 2s com o orbital 2p levando a três diferentes estados de hibridização:  $sp^3$ ,  $sp^2$  ou  $sp$ . O estado mais comum é o  $sp^3$  onde todos os elétrons de valência participam de ligações covalentes simples. Nesta configuração, o átomo de carbono possui quatro átomos vizinhos e as ligações são denominadas como ligações  $\sigma$ .

Em polímeros conjugados, a configuração eletrônica de menor energia é aquela onde os átomos de carbono possuem três orbitais híbridos  $sp^2$  (três elétrons em ligações  $\sigma$ ) e um orbital remanescente  $p_z$  perpendicular ao plano que contém os três orbitais  $sp^2$ . A sobreposição entre dois orbitais  $p_z$  adjacentes leva a uma ligação  $\pi$ . A figura 1.2 ilustra a ligação dupla entre dois carbonos adjacentes, onde a sobreposição de dois orbitais  $sp^2$  forma a ligação  $\sigma$  e os dois orbitais  $p_z$ , a ligação  $\pi$ .



**Figura 1.2** – Ligação dupla entre dois átomos de carbono. Os orbitais híbridos  $sp^2$  se sobrepõem frontalmente para a formação de uma ligação  $\sigma$  e os dois orbitais  $p_z$  formam a ligação  $\pi$ . [10]

A sobreposição construtiva das funções de onda dos orbitais que participam das ligações químicas produz um orbital molecular ligante e a sobreposição destrutiva produz um orbital molecular anti-ligante(\*). Em seu estado fundamental, o orbital ligante é ocupado por dois elétrons, enquanto o orbital anti-ligante permanece vazio [10]. A figura 1.3 apresenta os estados de energia em um diagrama de orbital molecular de uma ligação dupla entre dois carbonos.

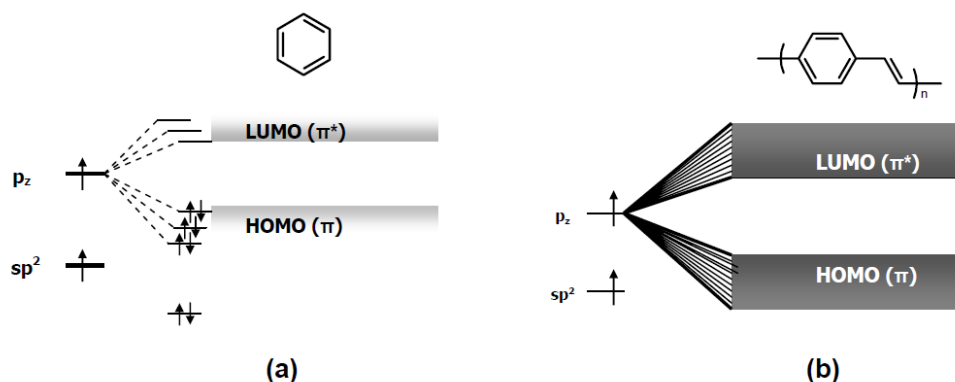


**Figura 1.3** – Níveis de energia de um diagrama de orbital molecular em uma ligação dupla entre átomos de carbono [10].

O sistema conjugado mais simples é a molécula de benzeno, composta por três ligações simples e três ligações duplas, representada na figura 1.4 (a). Os elétrons  $\pi$  encontram-se delocalizados no anel aromático por fazerem parte de ligações mais fracas, ao contrário dos elétrons  $\sigma$  localizados entre dois átomos de carbono. A interação entre orbitais  $\pi$  produz uma distribuição de estados eletrônicos, similares a uma estrutura de banda. O orbital molecular mais alto ocupado (HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*) está relacionado ao estado  $\pi$  ligante e o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) está relacionado ao estado anti-ligante  $\pi^*$ .

Em uma cadeia polimérica infinita, as interações entre orbitais  $\pi$  levam a uma total delocalização do elétron na cadeia, ou seja, o elétron pode estar em qualquer ponto da cadeia. Assim, os níveis de energia aparecerão em uma distribuição quase contínua de estados e o resultado da interação entre o sistema  $\pi$  produz um diagrama de bandas contínuo. As interações entre orbitais  $\pi$  ligantes (ocupados) equivalem à banda de valência e as interações entre orbitais  $\pi^*$  anti-ligantes (desocupados)

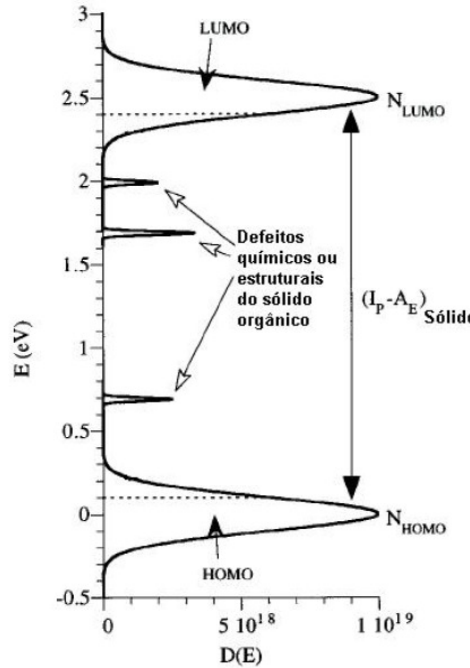
equivalem à banda de condução. Este sistema é ilustrado na figura 1.4(b), a qual apresenta uma cadeia infinita do polímero poli (p-fenileno vinileno) (PPV).



**Figura 1.4** – Diagrama de energia para (a) a molécula de benzeno. A interação entre os orbitais  $\pi$  produz uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelha à uma estrutura de banda: HOMO, orbital mais alto ocupado e LUMO, orbital mais baixo desocupado. Em (b) tem-se a idealização de uma cadeia infinita de PPV [10].

A diferença entre o HOMO e o LUMO fornece a energia de banda proibida do material  $E_g$ . Em semicondutores, a energia de banda proibida é definida como a diferença de energia entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução. Na maioria dos copolímeros conjugados, esta diferença é em torno de 1,5 eV e 3,5 eV e assim, são frequentemente chamados de semicondutores orgânicos [10].

É importante ressaltar que este sistema de bandas contínuas é uma aproximação para polímeros de cadeias infinitas, onde os efeitos das proximidades e defeitos configuracionais são negligenciados. Diferentemente dos sistemas inorgânicos que apresentam cristalinidade e periodicidade fixa, os polímeros podem apresentar uma distribuição de cadeias com comprimentos diferentes, além de uma morfologia desorganizada característica de sólidos amorfos. Por essa razão, uma maneira conveniente de se representar o diagrama de bandas para estes materiais é através de uma distribuição gaussiana de estados, conforme mostra a figura 1.5.

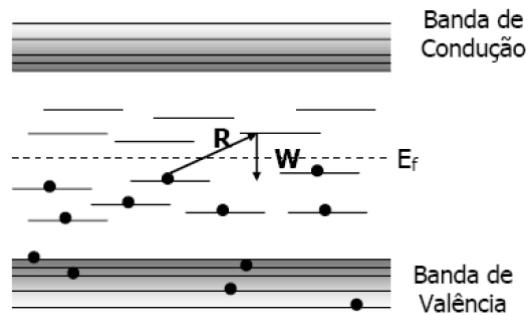


**Figura 1.5** – Diagrama da densidade de estados para um sólido semiconductor orgânico. A distribuição gaussiana de estados é uma maneira conveniente para se representar a estrutura de bandas em um semiconductor orgânico. Na figura,  $(I_p - A_E)$  é a diferença em energia do potencial de ionização e a afinidade eletrônica que fornece a energia de banda proibida do material [11].

O transporte de cargas é um importante aspecto no estudo de materiais semicondutores orgânicos. Em materiais cristalinos a condução elétrica é diferente daquela de materiais amorfos como os polímeros. Os elétrons em uma rede cristalina estão livres e se movem em um potencial periódico, sendo conhecidos como elétrons de Bloch. Esses elétrons possuem estados estacionários como consequência da periodicidade do potencial e são estendidos, delocalizados em todo o cristal [12].

Em semicondutores orgânicos amorfos, estados localizados distribuídos de forma aleatória surgem devido ao potencial no qual o elétron se move possuir uma forma desordenada [13]. O transporte de elétrons entre estes estados localizados é feito através do tunelamento quântico assistido por fônons (quantum de vibração da rede em um sólido), conhecido por *hopping* [14]. A figura 1.6 apresenta um diagrama esquemático de uma estrutura de bandas com estados localizados na banda proibida, distribuídos aleatoriamente em espaço e em energia. O nível de energia de Fermi encontra-se no centro da banda proibida, os estados abaixo deste nível estão ocupados e os estados acima deste nível estão vazios. Os elétrons irão tunelar de

sítios ocupados para sítios vazios, na maioria das vezes para sítios de mais alta energia, com ajuda dos fônons.



**Figura 1. 6** – Esquema de níveis eletrônicos de um sólido desordenado para demonstrar a condutividade por *hopping*. Na figura,  $E_f$  é a energia de Fermi,  $R$  é a distância espacial entre os estados e  $W$  é a distância energética entre os estados [14].

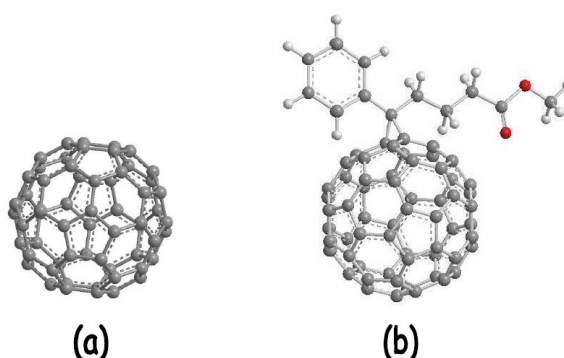
A dependência da condutividade por hopping com a temperatura é explicada pela teoria VRH (Variable Range Hopping). Em altas temperaturas, mais fônons estão disponíveis para assistir uma transição para níveis de mais alta energia. Quando a temperatura diminui, menos fônons estão disponíveis e estados energeticamente acessíveis tornam-se raros diminuindo a probabilidade de tunelamento e assim, diminuindo a condutividade. Conseqüentemente, a distância média para uma transição de hopping diminui. Como a probabilidade de tunelamento diminui exponencialmente com a distância, a condutividade também diminui. A expressão da condutividade em função da temperatura é dada por:

$$\sigma = \sigma_0(T) \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{1+d}} \right], \quad (1.1)$$

onde  $d$  é a dimensão do sistema onde ocorre o processo de hopping (1 = unidimensional, 2 = bidimensional),  $\sigma_0$  está relacionado com a distância média de hopping, a densidade eletrônica de estados do nível de energia de Fermi e a frequência de fônons. A temperatura característica  $T_0$  está relacionada com o inverso do comprimento de localização e a densidade eletrônica de estados no nível de Fermi.

## 1.2 Fulerenos

Em 1985, Kroto *et al* [15] foram os primeiros a relatar a existência da molécula *buckminsterfullerene*  $C_{60}$  que desde então tem atraído muito a atenção de cientistas teóricos e experimentais. Conforme mostra a figura 1.7(a), sua estrutura é formada por 12 pentágonos e 20 hexágonos, lembrando uma bola de futebol cujo diâmetro é aproximadamente 10 Å. O fulereno  $C_{60}$  apresenta muitas propriedades importantes: é um sólido orgânico molecular, semiconductor na sua forma pura, podendo ter caráter metálico dependendo da temperatura e do grau de dopagem [16].



**Figura 1.7** – Estrutura molecular da molécula (a)  $C_{60}$  e (b) PCBM.

O uso de fulerenos em sistemas poliméricos é muito útil por várias razões. Quando uma pequena quantidade de  $C_{60}$  é introduzida em um sistema polimérico, muitas propriedades do polímero são realçadas, como por exemplo fotocondutividade [17], propriedades mecânicas [18] e propriedades ópticas [19]. Outro fator importante é superar os inconvenientes da molécula  $C_{60}$  para aplicações em larga escala, devido a sua insolubilidade em grande parte dos solventes e sua tendência em se agregar [20]. Esses problemas podem ser superados com a modificação do  $C_{60}$  com grupos laterais que permitem o aumento da solubilidade. O derivado mais amplamente usado é a molécula metanofulere no éster metílico do ácido 6,6-fenil-C61 butírico PCBM, representado na figura 1.7 (b). Além de apresentar solubilidade em vários solventes, o que facilita a sua utilização, muitos trabalhos em dispositivos fotovoltaicos têm apresentado resultados promissores em termos de eficiência [21], [22], [23].

### 1.3 Absorção e fotoluminescência

O processo de absorção devido a transições eletrônicas ocorre quando um elétron em um estado de energia é excitado por um fóton incidente e passa a ocupar um estado maior de energia [24]. O processo de absorção pode ser dependente da temperatura e o espectro pode se alterar devido à injeção de carga no material, pois a presença de carga leva à ocupação de diversos estados que podem participar de transições eletrônicas [25].

O coeficiente de absorção de um material  $\alpha$  é definido como a razão entre a potência óptica absorvida e a potência incidente e pode ser expresso em função do coeficiente de transmissão  $\tau$  do material [26]:

$$\alpha = 1 - \tau . \quad (1.2)$$

O coeficiente de transmissão é definido como a razão entre a quantidade de luz que passa pelo material e a quantidade de luz que incide no material:

$$\tau = \frac{P_{tr}}{P_0} , \quad (1.3)$$

onde  $P_{tr}$  e  $P_0$  são respectivamente a potência radiante transmitida e incidente.

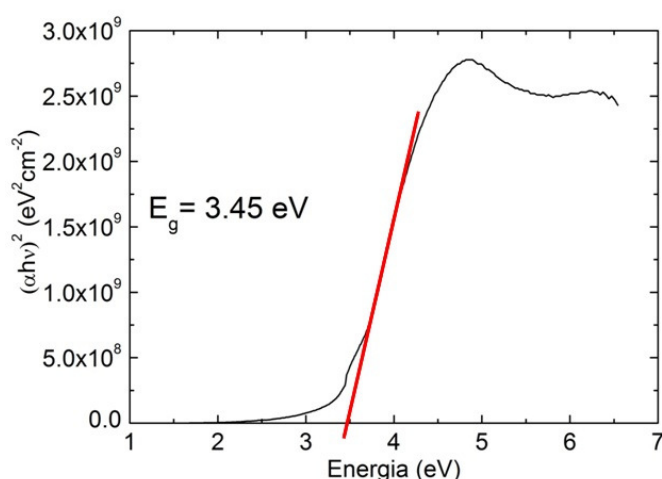
No processo de absorção de luz, os elétrons são excitados e migram para os estados de energia disponíveis. O menor valor de energia para o qual ocorre absorção corresponde à energia de banda proibida  $E_g$  de um material semiconductor. Para estimar  $E_g$  a partir do espectro de absorção, a equação de Tauc pode ser utilizada [27]:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) , \quad (1.4)$$

onde  $A$  é uma constante,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência de onda,  $E_g$  é a energia de banda proibida e  $n$  é o número de possíveis transições eletrônicas que podem ocorrer no material. Para estimar  $E_g$  do material, pode-se converter os comprimentos de onda em unidades de energia, elétron-volts, através da relação:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (1.5)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz e  $\lambda$  é o comprimento de onda incidente. Assim, a partir do gráfico do coeficiente de absorção em função da energia, ajusta-se uma reta tangente ao princípio da curva, que corresponde ao valor de  $E_g$ , conforme ilustra a figura 1.8.



**Figura 1.8** – Exemplo de obtenção do  $E_g$  de um material semicondutor a partir do espectro de absorção deste material. Figura adaptada de [28].

Quando um fóton é absorvido por um material, pode ocorrer a formação de um éxciton, que é um estado excitado formado por um par elétron-buraco. O éxciton criado pode difundir através do semicondutor, separar-se em cargas livres ou recombinar de maneira não-radiativa ou de maneira radiativa, ou seja, emitindo um fóton de menor energia. O processo no qual o éxciton libera um fóton ao decair para um estado de energia mais estável é chamado de fotoluminescência.

Devido ao sistema  $\pi$  conjugado, os polímeros semicondutores geralmente apresentam forte fotoluminescência originada da foto-excitação de elétrons do nível HOMO para o nível LUMO. Os espectros de absorção e emissão apresentam características distintas na região do espectro visível e a intensidade de luz que é absorvida e emitida depende da energia de banda proibida do material [29].

## 1.4 Dispositivos fotovoltaicos orgânicos

Dispositivos fotovoltaicos geram corrente elétrica quando submetidos a iluminação e podem ser divididos em dois tipos dependendo da aplicação tecnológica: detecção de luz (fotodiodos/fotocondutores) ou conversão de energia elétrica (células solares). Células solares devem apresentar ampla sensibilidade ao espectro de emissão solar, mas para um fotodiodo é suficiente apresentar sensibilidade para apenas um comprimento de onda[30]. Nesta seção, serão discutidas as propriedades e mecanismos de operação de dispositivos fotovoltaicos.

### Princípio de operação

Um dispositivo fotovoltaico orgânico consiste basicamente de um material semicondutor orgânico (polímeros conjugados) compondo a camada fotossensível e que é disposto entre dois materiais condutores (eletrodos) com diferentes valores de função trabalho. Um desses eletrodos deve ser transparente para permitir a entrada de luz nos dispositivos. Geralmente, filmes de óxido de estanho TO (*Tin Oxide*) e variações com dopagens de flúor FTO (Tin Oxide doped with Fluorine) ou índio ITO (Indium Tin Oxide) são utilizados. O segundo eletrodo pode ser composto de alumínio, cálcio, ouro ou magnésio[31].

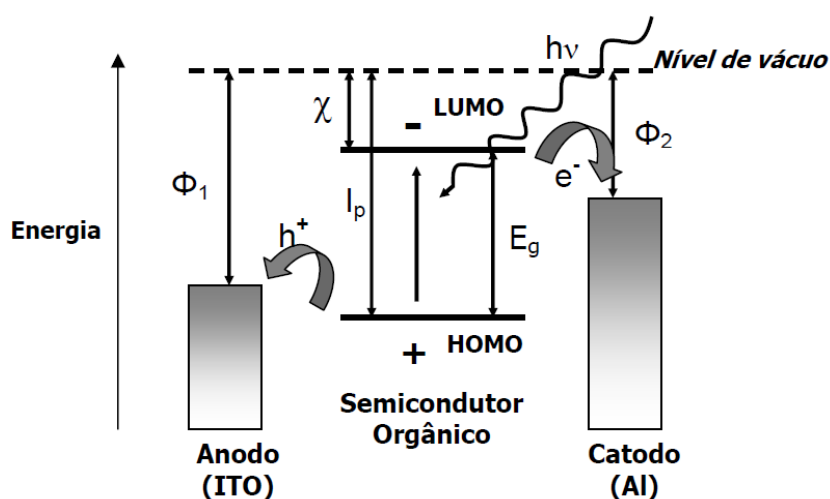
Dispositivos fotovoltaicos orgânicos funcionam basicamente devido a três processos:

- (i) absorção de luz e geração de estados excitados (éxcitons), que são pares elétron-buraco ligados por forças de Coulomb,
- (ii) dissociação dos éxcitons para criar portadores de cargas livres,
- (iii) transporte dos portadores de cargas aos eletrodos para coleta das cargas livres.

Para que ocorra a absorção de luz pelo dispositivo, é necessário que o material semicondutor absorva fótons com energia maior ou igual à energia de banda proibida  $E_g$  do material. Assim, sob a incidência de luz na camada fotossensível, um elétron é promovido do nível de energia do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) para o nível do orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO). A “falta” de um elétron (ou

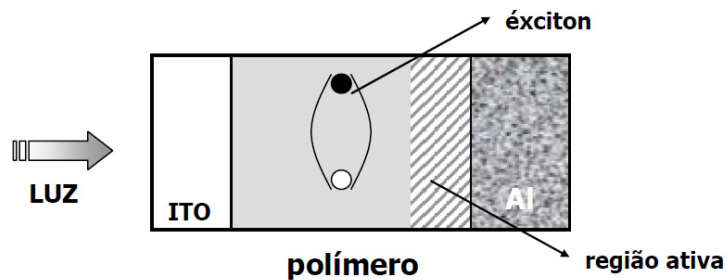
buraco) no nível HOMO e o elétron no nível LUMO formam um par de portadores de carga ligados pela atração de Coulomb, também chamado de éxciton.

Para que haja corrente elétrica, é necessário que os éxcitons gerados sejam dissociados na forma de cargas livres e que estas cargas sejam coletadas pelos eletrodos. Esse processo, ilustrado na figura 1.9, fornece a fotocorrente (geração de corrente elétrica pela absorção de luz). A dissociação do éxciton ocorre em regiões de alto campo elétrico, normalmente encontradas próximas às interfaces polímero/metal, ou em outros centros de dissociação, como por exemplo, átomos de oxigênio que atuam como armadilhas para elétrons [32].



**Figura 1.9** – Diagrama de níveis de energia para um dispositivo fotovoltaico orgânico. Sob incidência de luz, um elétron ( $e^-$ ) é promovido ao nível LUMO deixando um buraco ( $h^+$ ) no nível HOMO, criando o éxciton. Elétrons são coletados pelo cátodo e buracos, pelo ânodo. Na figura,  $\Phi_1$  e  $\Phi_2$  são as funções trabalho do ânodo e do cátodo,  $\chi$  é a eletroafinidade,  $I_p$  é o potencial de ionização e  $E_g$  é a energia de banda proibida [33].

Embora os polímeros conjugados apresentem altos coeficientes de absorção ( $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), somente uma pequena fração de toda a luz absorvida irá contribuir para a fotocorrente. Basicamente, apenas os éxcitons criados próximos aos centros de dissociação podem difundir até o eletrodo metálico. O tamanho desta região próxima à interface é definido pelo comprimento de difusão do éxciton e é chamada de região ativa do dispositivo, conforme mostra a figura 1.10.



**Figura 1.10** – Seção transversal de um dispositivo construído na estrutura ITO/polímero/Al que mostra a região ativa próxima à interface polímero/metal [30].

O comprimento de difusão do éxciton em polímeros conjugados é em torno de 10 nm [30] e por essa razão, a espessura da camada polimérica deve ser da ordem de dezenas de nanômetros. Dispositivos mais espessos têm suas eficiências comprometidas pelo transporte de cargas devido à alta resistência da camada e ao efeito de filtro causado pela absorção de luz fora da região ativa [30].

### **Caracterização de dispositivos fotovoltaicos**

Para caracterizar e comparar dispositivos fotovoltaicos construídos com diferentes materiais, alguns parâmetros são importantes para classificar o desempenho dos mesmos. A partir da resposta espectral e das curvas características de densidade de corrente em função da tensão aplicada são determinados os seguintes parâmetros que permitem a comparação dos dispositivos: eficiência quântica externa (IPCE), tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), corrente de curto circuito ( $I_{sc}$ ), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de potência ( $\eta$ ).

### **Eficiência Quântica Externa (IPCE)**

A resposta espectral, ou espectro dinâmico, é obtida pela medida da resposta elétrica do dispositivo sob iluminação monocromática em vários comprimentos de onda, sem tensão aplicada, ou seja, é a medida de fotocorrente de curto circuito  $J_{sc}$ . A razão entre a fotocorrente medida e a intensidade de luz monocromática que incide no dispositivo é dada pela eficiência quântica externa IPCE (*Incident Photon Converted in Electron efficiency*). Portanto, esta quantidade é a razão entre o número de portadores

de cargas que contribuem para a fotocorrente e o número de fótons que incide na camada fotossensível para cada comprimento de onda. O IPCE é dado pela seguinte relação:

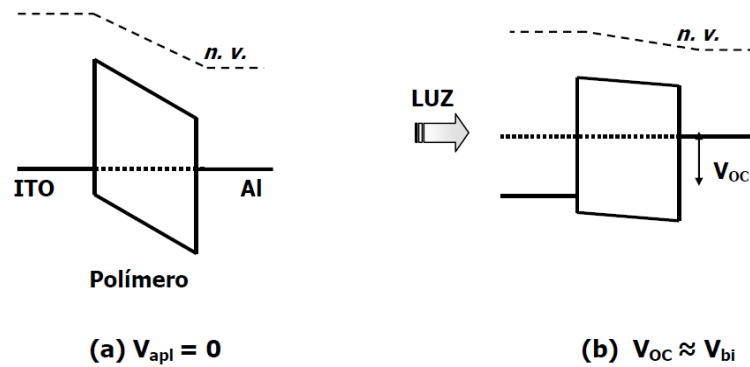
$$IPCE(\%) = 1240 \frac{J_{sc}}{I_0 \lambda}, \quad (1.6)$$

onde  $J_{sc}$  é a densidade de fotocorrente dada em  $\mu A/cm^2$ ,  $\lambda$  é o comprimento de onda em nm,  $I_0$  é a intensidade de luz incidente em  $W/m^2$  e 1240 é o fator de conversão de energia em comprimento de onda [30].

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

Quando os eletrodos e o polímero são colocados em contato, existe um balanceamento de cargas entre os materiais de diferentes funções trabalho até que se atinja o equilíbrio. Nesta situação, existe um nivelamento da energia de Fermi dos eletrodos e um campo elétrico é criado no interior do dispositivo, conforme mostra a figura 1.11 (a). Quando o dispositivo é sujeito a iluminação, após a dissociação dos éxcitons, as cargas são transportadas aos eletrodos seguindo o campo interno que irá aumentar o potencial químico do eletrodo de menor função trabalho (Al) e diminuirá a energia de Fermi do eletrodo de maior função trabalho (ITO), quase atingindo a condição de banda plana, criando uma diferença de potencial conhecida como tensão de circuito aberto  $V_{oc}$  (figura 1.11 (b)).

Em baixas temperaturas, a iluminação poderá trazer a condição de banda plana e a tensão de circuito aberto terá o mesmo valor do potencial de *built in* ( $V_{bi}$ ). Este potencial é definido como a diferença de função trabalho entre os eletrodos, ou seja, o potencial intrínseco do dispositivo. Em temperatura ambiente, a condição de banda plana não é totalmente atingida e uma pequena correção deve ser adicionada ao  $V_{oc}$  para se obter  $V_{bi}$  [34].



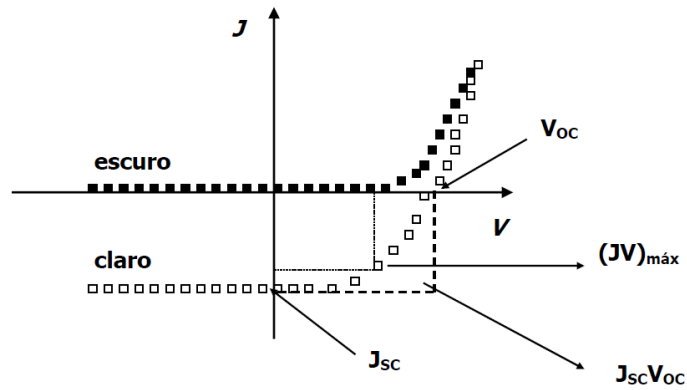
**Figura 1.11** – Diagrama esquemático que mostra um dispositivo fotovoltaico na estrutura ITO/polímero/Al na ausência de iluminação com o alinhamento dos níveis de Fermi (a) e sob iluminação, a tensão de circuito aberto é aproximadamente o valor do potencial de *built in* ( $V_{bi}$ ) em temperatura ambiente. Na figura, n. v. significa nível de vácuo.

O máximo valor de corrente elétrica que atravessa o dispositivo sob iluminação quando nenhuma tensão externa é aplicada é conhecido como corrente de curto circuito ( $I_{sc}$ ). Utiliza-se este valor dividido pela área do dispositivo para se obter a densidade de corrente de curto circuito  $J_{sc}$ . Esta quantidade resulta do campo interno criado pelos eletrodos e das propriedades de transporte do material.

### Curvas características $J \times V$

A curva característica de densidade de corrente em função da tensão aplicada ( $J \times V$ ) fornece a resposta elétrica dos dispositivos fotovoltaicos. A figura 1.12 mostra uma curva característica para um dispositivo na ausência de luz e sob iluminação. A tensão de circuito aberto  $V_{oc}$  e a densidade de corrente de curto circuito  $J_{sc}$  estão indicadas na curva sob iluminação.

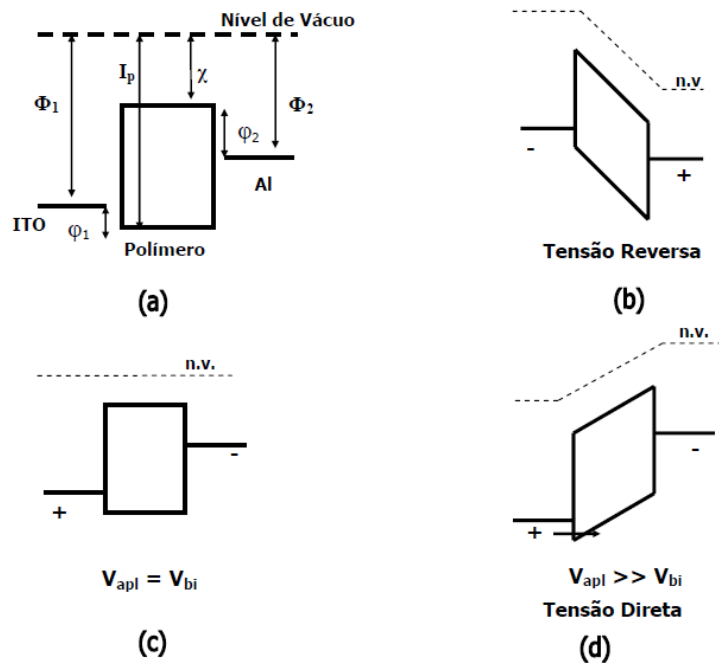
Trata-se de uma representação para o comportamento mais próximo do caso ideal para dispositivos fotovoltaicos. Neste caso, o eletrodo de maior função trabalho é polarizado positivamente e o eletrodo de menor função trabalho, negativamente. A curva no escuro representa a resposta para um diodo retificador onde há corrente elétrica apenas para tensão direta aplicada. Este fenômeno pode ser explicado pela análise de diagrama de bandas simplificado apresentado na figura 1.13.



**Figura 1.12** – Curva característica  $J \times V$  de um dispositivo fotovoltaico orgânico no escuro e sob iluminação, mostrando a densidade de corrente de curto circuito  $J_{sc}$  e tensão de circuito aberto  $V_{oc}$  [35].

Na figura 1.13 estão representados os níveis de energia para os materiais ITO e Al como eletrodos e um polímero semicondutor como camada fotossensível nas seguintes situações: 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). Em tensão reversa aplicada (correspondente ao segundo quadrante da figura 1.12), o ITO é polarizado negativamente e o alumínio, positivamente. Desta forma, as alturas de barreira para injeção de elétrons pelo ITO e injeção de buracos pelo alumínio são altas o suficiente para impedirem a geração de corrente elétrica no dispositivo (fig. 1.13 (b)). Assim, o diodo não conduz corrente elétrica em tensão reversa.

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* ( $V_{bi}$ ) e a condição de banda volta a ser plana, como representado na fig.1.13 (c).



**Figura 1.13** – Diagrama de bandas simplificado para um dispositivo onde os eletrodos são o ITO e alumínio e a camada ativa é composta por um polímero semiconductor. Em (a) tem-se os 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. Na figura,  $\Phi_1$  e  $\Phi_2$  são as funções trabalho do ânodo e do cátodo,  $\chi$  é a eletroafinidade,  $I_p$  é o potencial de ionização e  $E_g$  é a energia de banda proibida [29].

Após este valor, com o aumento da polarização positiva do ITO e negativa do alumínio ( $V_{apl} \gg V_{bi}$ ), surge uma corrente elétrica que é favorecida pela injeção de buracos do ITO para o nível HOMO do polímero, como mostra a figura 1.13 (d).

A criação de portadores de carga pela absorção de luz gera uma corrente elétrica em tensão reversa aplicada. Com a criação de éxcitons pela absorção de luz (buracos no nível HOMO e elétrons no nível LUMO) e posterior dissociação, o campo elétrico interno à camada fotossensível irá favorecer o transporte de cargas aos eletrodos, gerando a fotocorrente.

## Fator de preenchimento (FF) e Eficiência de conversão de potência ( $\eta$ )

A quantidade de energia elétrica que pode ser extraída de uma célula fotovoltaica é a razão entre a potência máxima fornecida pelo dispositivo e a potência nominal do mesmo. Esta razão é chamada de fator de preenchimento (FF) e é dada pela expressão:

$$FF = \frac{(JV)_{\max}}{J_{sc}V_{oc}}, \quad (1.7)$$

onde J e V são valores para densidade de corrente e tensão aplicada que maximizam o produto (JV). Os fatores  $(JV)_{\max}$  e  $J_{sc}V_{oc}$  estão indicados na figura 1.11.

Um dos maiores interesses em dispositivos fotovoltaicos é a eficiência de conversão de potência ( $\eta$ ) que relaciona a potência elétrica máxima gerada pela célula (P) pela potência de luz incidente ( $P_{in}$ ). Assim, temos que:

$$\eta = \frac{P}{P_{in}} = \frac{(JV)_{\max}}{I_0}, \quad (1.8)$$

onde  $I_0$  é a intensidade de luz incidente no dispositivo. Em termos do fator de preenchimento FF, a expressão para o cálculo de  $\eta$  é:

$$\eta = FF \frac{J_{sc}V_{oc}}{I_0}. \quad (1.9)$$

O fator de preenchimento e a eficiência de conversão de potência dependem do formato das curvas J x V. No caso de um dispositivo ideal, sem considerarmos perdas por recombinação e dissipação de energia por efeito Joule nos contatos e no interior da camada ativa, a potência máxima que o dispositivo pode extrair é o produto de  $J_{sc}$  por  $V_{oc}$ , o que resulta em um FF igual a 1 (ou 100%). O aumento das resistências de contato e da espessura da camada ativa leva a um aumento da resistência em série do dispositivo. Atualmente, a eficiência de conversão de potência para sistemas orgânicos é ainda em torno de 5% [36].

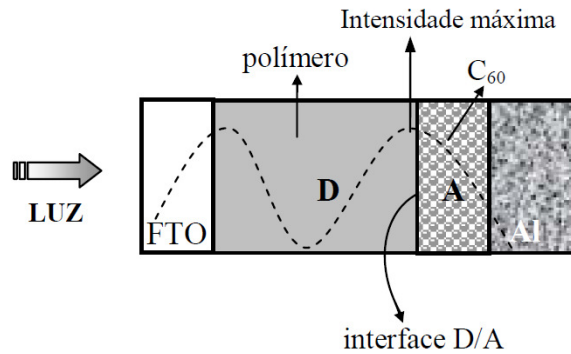
Como discutido anteriormente, dispositivos baseados em uma única camada polimérica têm sua eficiência comprometida devido às limitações inerentes ao mecanismo de geração da fotocorrente e posterior transporte de cargas. É necessário “arrastar” os éxcitons gerados na camada polimérica até a interface polímero/metal, onde ocorre a dissociação. Melhorias na eficiência podem ser alcançadas com mudanças na geometria dos dispositivos de forma a facilitar o processo de dissociação dos éxcitons. Com esse intuito, muitas arquiteturas foram desenvolvidas na construção de células fotovoltaicas e nas próximas seções serão apresentadas duas delas: sistema bicamada e sistema heterojunção.

### **Sistema bicamada**

Em 1986, Tang obteve uma melhoria significativa no desempenho de células solares ao desenvolver um modelo baseado no conceito de interfaces doadoras (D) e aceitadoras (A) de elétrons formando um dispositivo bicamada [37]. Um dispositivo bicamada é construído usando duas camadas fotossensíveis entre os eletrodos. Os dois materiais devem ter diferentes valores de eletroafinidade para promover a dissociação de éxcitons nas interfaces entre eles [38]. Dispositivos bicamada podem ser formados por junções do tipo polímero/polímero [39] e polímero/molécula [38] nas quais uma camada doa elétrons para a outra quando submetidas a excitação óptica.

Os dispositivos feitos com junções do tipo polímero/polímero são difíceis de fabricar pelo método de centrifugação (este método será descrito no próximo capítulo), pois geralmente os polímeros se dissolvem em solventes semelhantes. A camada aceitadora de elétrons mais comumente estudada é a molécula  $C_{60}$  [15]. Trata-se de uma molécula composta por 60 átomos de carbono e é um excelente aceitador de elétrons. A transferência de elétrons do polímero conjugado (D) para o  $C_{60}$  (A) é um processo muito rápido e ocorre num intervalo de tempo da ordem de picossegundo [9], mais rápido do que qualquer processo de recombinação ou decaimento.

A figura 1.14 apresenta um esquema de um dispositivo bicamada. A linha pontilhada indica a distribuição da intensidade luminosa dentro do dispositivo com um nodo no eletrodo metálico.



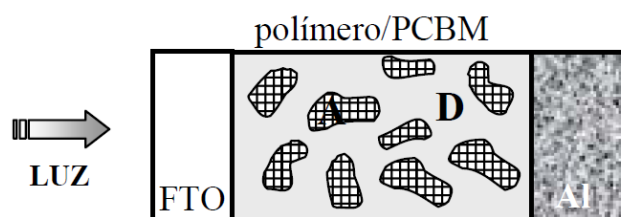
**Figura 1.14** – Estrutura de um dispositivo fotovoltaico em bicamada com molécula de  $C_{60}$  [29].

Para que se obtenha a maximização da eficiência de foto-conversão o máximo da intensidade de luz deve estar localizado próximo à interface de dissociação dos éxcitons. O modelo descrito por Pettersson et al [40] demonstra que a espessura de  $C_{60}$  que resulta no máximo em aproveitamento de luz na camada ativa é em torno de 30 nm para um sistema bicamada contendo o polímero politiofeno.

### Sistema heterojunção

Outra maneira de aumentar a dissociação dos éxcitons e portanto melhorar a eficiência dos dispositivos é criar regiões no interior da camada polimérica que se comportem como a interface polímero/metal. Estas interfaces dentro da camada ativa podem ser criadas com o uso da mistura de dois materiais com uma diferença considerável no valor de eletroafinidade, formando uma rede de heterojunções. Neste caso, um dos materiais se comporta como doador de elétrons e o outro como aceitador, facilitando a dissociação dos éxcitons nas interfaces distribuídas ao longo da camada ativa [41], [42].

Dispositivos fotovoltaicos eficientes têm sido construídos com misturas de polímeros conjugados e um derivado solúvel da molécula de  $C_{60}$ , a molécula PCBM [43], [44]. A figura 1.15 apresenta um esquema do corte transversal de um dispositivo em estrutura heterojunção mostrando as interfaces doador (D)/aceitador (A) em todo o volume da camada ativa.



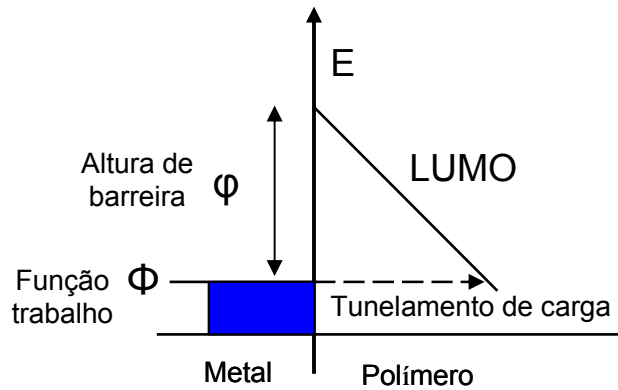
**Figura 1.15** – Estrutura de um dispositivo heterojunção baseado na mistura de um polímero (material doador de elétrons) com moléculas de PCBM (material aceitador de elétrons) [29].

O estudo dos mecanismos de injeção e transporte de cargas em dispositivos baseados em polímeros representa um importante papel na investigação de materiais para aplicações em eletrônica orgânica. Basicamente, a dependência de corrente em função da tensão aplicada em diodos orgânicos pode ser dividida em duas classes: corrente limitada por contato e corrente limitada por carga espacial. O comportamento elétrico de qualquer diodo é resultado das propriedades do material semiconductor, dos eletrodos e das interfaces entre eles.

### **Corrente limitada por contato**

Geralmente, um dispositivo fotovoltaico é construído em geometria sanduíche na qual o polímero é depositado entre dois eletrodos condutores. A função trabalho ( $\phi$ ) dos materiais tem um importante papel no transporte de cargas do dispositivo. Em condições ideais, a posição dos níveis de energia (HOMO, LUMO) do polímero e os valores de função trabalho dos eletrodos determinam a altura de barreira ( $\phi$ ) para a injeção de cargas. O regime de corrente limitada por contato ocorre quando a barreira na interface é alta o suficiente de forma que a taxa de injeção é menor que a taxa com que a carga pode ser drenada do interior do material pelo campo elétrico interno. Normalmente, este é o caso encontrado em filmes finos [30].

O modelo mais simples utilizado para descrever a corrente limitada por contato é o modelo de Fowler-Nordheim [45]. De acordo com este modelo, para altos campos, há uma barreira de potencial na interface entre o material semiconductor e o eletrodo e com a deformação da banda de energia pelo campo elétrico interno, os elétrons passam a tunelar pela barreira triangular formada na interface, permitindo a condução de cargas. Um diagrama de bandas para este processo é apresentado na figura 1.16.



**Figura 1.16** – Barreira de potencial triangular formada na interface do metal com o material semiconductor. Devido ao campo elétrico que deforma a banda, os portadores de carga podem tunelar esta barreira indo do eletrodo de função trabalho  $\Phi$  para a banda de condução do material.

A dependência da densidade de corrente ( $J$ ) com o campo elétrico ( $F$ ) é descrita pela seguinte aproximação:

$$J \propto F^2 \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^*}(q\phi)^{3/2}}{3q\hbar F}\right), \quad (1.10)$$

onde  $q$  é a carga elementar do elétron,  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $\phi$  é altura de barreira e  $m^*$  é a massa efetiva do portador de carga. A corrente apresenta uma dependência exponencial com o campo e com a altura de barreira, mas não depende explicitamente com a temperatura. Aplicando o modelo às curvas características  $J \times V$  na ausência de luz de dispositivos poliméricos, pode-se calcular valores aproximados para as alturas de barreira entre a interface do polímero com o metal [46].

### Corrente limitada por carga espacial

O regime de corrente limitada por carga espacial (SCLC) ocorre quando um dos eletrodos fornece mais corrente do que o material semiconductor pode transportar e o contato de saída não injeta portadores de cargas opostas suficiente para compensar a carga espacial interna. Geralmente, é o caso de diodos de polímeros conjugados devido à baixa mobilidade de portadores de cargas [11],[47],[48]. No caso de semicondutores orgânicos, quando o eletrodo forma uma baixa barreira de potencial

(menor que 0,3 eV) [49] com o material semiconductor, a injeção de carga é suficiente para alcançar corrente limitada por carga espacial em altos campos elétricos. Nesse caso o eletrodo pode ser considerado ôhmico.

Em um semiconductor livre de armadilhas, ou seja, sem sítios com energia mais baixa capazes de “capturar” uma carga (ex.: impurezas, átomos de oxigênio), o transporte de cargas é descrito pela mobilidade ( $\mu$ ) que é definida como a média de velocidade de fluxo do portador por unidade de campo interno. Em baixas tensões onde a densidade de carga intrínsecas no equilíbrio é maior que a densidade de cargas injetadas a densidade de corrente ( $J$ ) depende linearmente da tensão aplicada ( $V$ ) e é dada pela equação (1.11):

$$J = qn_0\mu\frac{V}{L}, \quad (1.11)$$

onde  $n_0$  é a densidade de portadores intrínsecos no equilíbrio,  $L$  é a espessura do polímero,  $q$  é a carga eletrônica e  $\mu$  é a mobilidade. Em altas tensões, a densidade de cargas injetadas torna-se maior que  $n_0$  e a corrente aumenta com o quadrado da tensão aplicada e neste caso, a lei de Mott-Gurney descreve a densidade de corrente limitada por carga espacial sem armadilhas de acordo com a equação [50]:

$$J = \frac{9}{8}q\varepsilon_0\varepsilon\mu\frac{V^2}{L^3}, \quad (1.12)$$

onde  $q$  é a carga eletrônica,  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do polímero e  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo.

Se houverem armadilhas discretas na camada semicondutora, a densidade de corrente aumenta abruptamente na transição de preenchimento de armadilhas. A mobilidade é então descrita pela mobilidade efetiva dada pela seguinte expressão:

$$\mu_e = \mu\frac{n}{n+n_t}, \quad (1.13)$$

onde  $n$  e  $n_t$  são respectivamente a densidade de cargas livres e densidade de cargas “armadilhadas”. A densidade de corrente limitada por carga espacial pode ser descrita em função da mobilidade efetiva:

$$J = \frac{9}{8} q \varepsilon_0 \varepsilon \mu_e \frac{V^2}{L^3}, \quad (1.14)$$

Quando a transição de preenchimento de armadilhas é feita de forma suave, as armadilhas são distribuídas em níveis de energias. Nesse caso, a densidade de armadilhas pode ser descrita como uma distribuição exponencial de armadilhas em energias ( $E$ ) dentro de um intervalo de energias  $E < E_c$ , onde  $E_c$  é a energia característica de borda de mobilidade[11]:

$$n_t(E) = \left( \frac{N_t}{k_B T_t} \right) \exp\left( \frac{E - E_c}{k_B T_t} \right), \quad (1.15)$$

onde  $n_t(E)$  é a densidade de estados “armadilhados” com energia  $E$ ,  $N_t$  é a densidade total de armadilhas e  $k_B T_t$  é a energia que caracteriza essa distribuição. Nesse caso, a dependência da densidade de corrente em função da tensão aplicada é dada por:

$$J \propto \frac{V^{m+1}}{L^{2m+1}}, \quad (1.16)$$

onde  $m \equiv T_t/T$  e  $T$  é a temperatura absoluta.

A energia característica da distribuição de armadilhas ( $E_t$ ) pode ser obtidas medindo as curvas  $J \times V$  em diferentes temperaturas e construindo a curva  $m(T)$  [51]:

$$E_t = k_B T_t = k \frac{\partial m}{\partial T^{-1}}. \quad (1.17)$$

Em materiais amorfos a mobilidade é dependente do campo elétrico e é dada pela seguinte expressão [48], [52]:

$$\mu = \mu_0 \exp\left(\sqrt{F/F_0}\right), \quad (1.18)$$

onde  $\mu_0$  é a mobilidade em campo elétrico nulo e  $F_0$  é o campo característico. A corrente limitada por carga espacial com mobilidade dependente do campo elétrico pode ser aproximada por [48], [50]:

$$J \cong \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu_0 \frac{V^2}{L^3} \exp\left(0,89\sqrt{V/F_0 L}\right). \quad (1.19)$$

### Modelo de transporte elétrico em sistemas bicamada

Para a investigação das propriedades elétricas dos dispositivos bicamada estudados neste trabalho, testou-se o modelo de transporte elétrico desenvolvido por M. Koehler et al. [53]. O modelo descreve o comportamento elétrico de diodos construídos com o polímero PEOPT (poli(3-(4'-(1",4"),7"-trioxaocil)fenil)tiofeno) em bicamada com filme de moléculas de C<sub>60</sub>. A aplicação do modelo aos dados experimentais demonstrou que o transporte de cargas nesses dispositivos, sob tensão direta, é limitado por carga espacial e que as mobilidades efetivas de elétrons e buracos são dependentes das espessuras das camadas de C<sub>60</sub> e de polímero, respectivamente.

Geralmente, descrições numéricas e analíticas de injeção e transporte de carga em sistemas orgânicos são complexas. Para o desenvolvimento do modelo, algumas considerações e hipóteses são assumidas para simplificar a análise teórica:

- (i) a mobilidade de elétrons (buracos) é muito baixa quando comparada com a mobilidade de buracos (elétrons) na camada de polímero (C<sub>60</sub>);
- (ii) as mobilidades intrínsecas de buracos  $\mu_p$  (na camada de polímero) e a de elétrons  $\mu_n$  (na camada de C<sub>60</sub>) são fracamente dependentes com o campo elétrico, portanto, assume-se que são independentes de  $\vec{E}$ ;
- (iii) o transporte de portadores de cargas para ambos os materiais são limitados por carga espacial;
- (iv) os contatos metálicos com o polímero e com o C<sub>60</sub> são ôhmicos;

- (v) o polímero e o C<sub>60</sub> possuem diferentes valores de eletroafinidade para promover a dissociação de éxcitons.

A barreira de interface do polímero/C<sub>60</sub> é considerada alta o suficiente para prevenir a passagem de elétrons e buracos através dela, o que resulta em alta densidade de carga em cada camada com uma fina zona de recombinação próxima a interface [54], [55], onde a eficiência de recombinação é máxima. Pode-se considerar que todos os portadores de cargas recombinaem-se na interface polímero/ C<sub>60</sub> resultando em uma densidade de corrente monopolar de buracos dentro na camada de polímero e densidade de corrente de elétrons dentro da camada de C<sub>60</sub>.

De acordo com as suposições acima, a densidade de corrente e equação de Poisson para a região do polímero (C<sub>60</sub>) podem ser escritas como [53]:

$$J_{p(n)} = \mu_{p(n)} \rho_{p(n)}(x) E(x), \quad (1.20)$$

$$\frac{dE(x)}{dx} = \pm \frac{\rho_{p(n)}(x)}{\varepsilon_{p(n)}}, \quad (1.21)$$

onde  $\rho_{p(n)}$  é a densidade de carga espacial de buracos (elétrons), E é o campo elétrico aplicado e  $\mu_{p(n)}$  é a mobilidade de portadores positivos (negativos). O ânodo e o cátodo são localizados em  $x = 0$  e  $x = L = L_p + L_n$ , respectivamente, onde  $L_p$  é a espessura do polímero e  $L_n$ , a espessura da camada de C<sub>60</sub>. Assumimos que  $J_p = J_n = J$  e da condição (iv) tem-se que  $E(0) = E(L) = 0$ .

Considerando que V é a tensão total através do dispositivo, pode-se escrever:

$$\int_0^L E(x) dx = V - V_{bi}, \quad (1.22)$$

onde  $V_{bi}$  é o potencial de *built-in*, gerado na camada polimérica devido aos diferentes valores de função trabalho dos eletrodos. Os campos elétricos nas camadas do polímero e do C<sub>60</sub> podem ser obtidos introduzindo a expressão da corrente na equação de Poisson e usando as condições de contorno para E. Assim, a partir da integração da equação (1.22) correspondente às regiões do polímero e do C<sub>60</sub>, podem ser obtidas

as seguintes expressões de densidade de corrente em função da queda de potencial na camada de polímero ( $C_{60}$ )  $V_p$  ( $V_n$ ):

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_p \mu_p \frac{V_p^2}{L_p^3}, \quad (1.23)$$

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_n \mu_n \frac{V_n^2}{L_n^3}. \quad (1.24)$$

Considerando que  $V_p + V_n = V - V_{bi}$ , pode-se expressar a densidade de corrente em função da tensão aplicada:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_{p(n)} \mu_{p(n),(eff)} \frac{(V - V_{bi})^2}{L_{p(n)}^3}, \quad (1.25)$$

onde as mobilidades efetivas podem ser escritas como:

$$\mu_{p,eff} = \frac{\mu_p}{(1 + \gamma)^2}, \quad (1.26)$$

$$\mu_{n,eff} = \frac{\mu_n \gamma^2}{(1 + \gamma)^2} \quad (1.27)$$

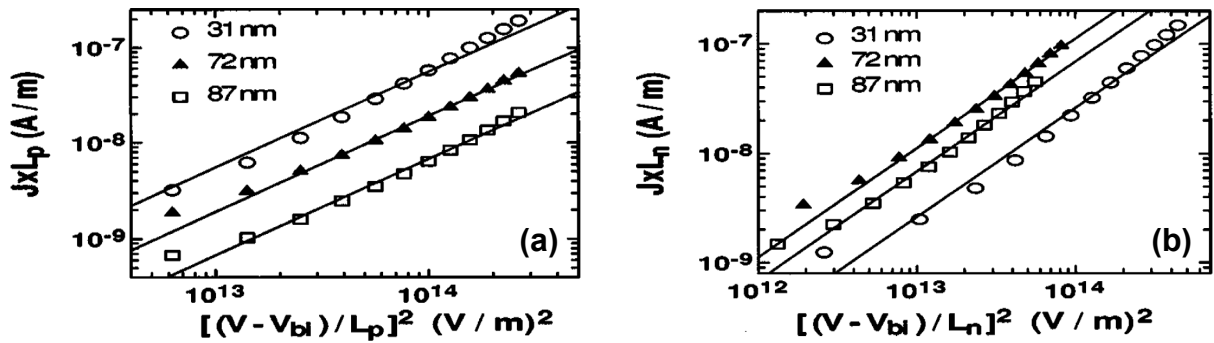
com

$$\gamma = \sqrt{\frac{\varepsilon_p \mu_p L_n^3}{\varepsilon_n \mu_n L_p^3}}. \quad (1.28)$$

Da equação (1.25) tem-se a lei de Mott-Gurney na camada de polímero e na camada de  $C_{60}$ , onde  $V$  é a tensão aplicada através de todo o dispositivo. Este fato pode ser evidenciado num gráfico em escala log-log da quantidade  $J \times L_{p(n)}$  em função da quantidade  $[(V - V_{bi})/L_{p(n)}]^2$ . O ajuste linear da curva deve ter coeficiente angular igual

a 1, pois a quantidade  $J \times L_{p(n)}$  é linearmente dependente da quantidade  $[(V-V_{bi})/L_{p(n)}]^2$  [53].

Na figura 1.17, os resultados experimentais de curvas características  $J \times V$  na ausência de luz são apresentados na forma  $J \times L_{p(n)}$  em função de  $[(V-V_{bi})/L_{p(n)}]^2$  para dispositivos em que a camada polimérica foi mantida constante em 40 nm e variou-se a camada de  $C_{60}$  em três espessuras: 31 nm, 72 nm e 87 nm. [53]. Os dispositivos foram construídos na estrutura: ITO/PEDOT-PSS/PEOPT/ $C_{60}$ /Al.



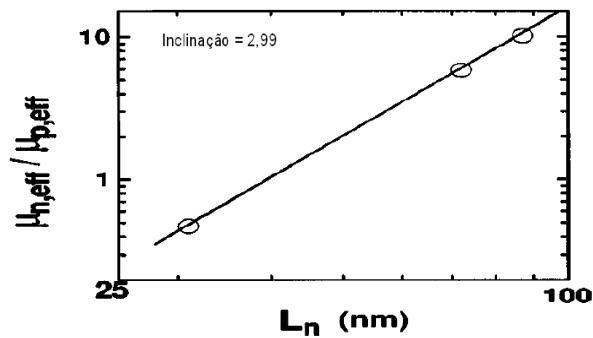
**Figura 1.17** – Gráficos em escala log-log da densidade de corrente multiplicada pela espessura das camadas de polímero e de  $C_{60}$  em função do quadrado da tensão aplicada dividida pela espessura. Em (a) a espessura  $L_p$  é a espessura da camada polimérica e em (b),  $L_n$  é a espessura da camada de  $C_{60}$  [53].

Os ajustes lineares das curvas apresentadas na figura 1.17 fornecem coeficientes angulares iguais a 1 para todas as espessuras de  $C_{60}$ , o que caracteriza a lei de Mott-Gurney. A partir dos ajustes lineares das curvas e da equação 1.24 é possível determinar as mobilidades efetivas de buracos na camada polimérica e de elétrons na camada de  $C_{60}$ .

Neste modelo, assume-se que os parâmetros mobilidade intrínseca,  $\mu_p$  e  $\mu_n$ , e constante dielétrica são os mesmos valores para todas as amostras. Portanto, a razão das mobilidades efetivas dadas pelas equações (1.26) e (1.27) é dada pela seguinte expressão:

$$\frac{\mu_{n,eff}}{\mu_{p,eff}} = \frac{\epsilon_p L_n^3}{\epsilon_n L_p^3} \quad (1.29)$$

A equação (1.29) é independente das mobilidades intrínsecas de buracos na camada polimérica e de elétrons na camada de  $C_{60}$ . O ajuste linear de um gráfico em escala log-log da razão das mobilidades efetivas em função da espessura da camada de  $C_{60}$  deve fornecer coeficiente angular igual a 3. A figura 1.18 mostra o gráfico que confirma este fato.



**Figura 1.18** – Razão experimental entre as mobilidades efetivas de elétrons e buracos nas camadas de polímero e de  $C_{60}$  em escala log-log para três diferentes valores da espessura de  $C_{60}$ . A linha representa o ajuste linear com coeficiente angular igual a 2,99 [53].

A aplicação deste modelo aos dados experimentais demonstra que o transporte de cargas desses dispositivos, sob tensão direta aplicada, é limitado por carga espacial e que as mobilidades efetivas de buracos e elétrons dependem da espessura das camadas de polímero e de  $C_{60}$ .

## CAPÍTULO 2

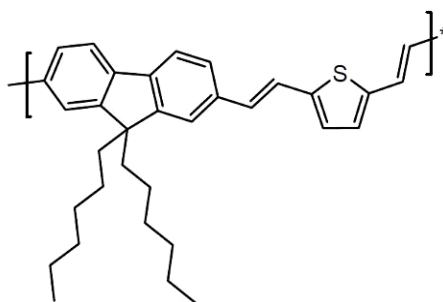
### PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e a metodologia utilizada para construção e caracterização dos dispositivos fotovoltaicos. Como os materiais foram investigados em três sistemas de dispositivos distintos, a confecção de cada um deles será descrita separadamente.

#### 2.1 Materiais

Os copolímeros estudados neste trabalho foram sintetizados no Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa (LaPPS) da Universidade Federal do Paraná ([www.lapps.ufpr.br](http://www.lapps.ufpr.br)) e são novos materiais derivados de unidades de tiofeno, fluoreno e fenileno. Polifluorenos são bons candidatos para aplicação em eletrônica devido à sua estabilidade química e térmica, boa formação de filme e propriedades de transporte de buracos, porém, apresentam altos valores de energia proibida ( $E_g$ ) [56], [57]. Por outro lado, politiofenos apresentam estabilidade, baixos valores de  $E_g$  e alta condutividade [58]. A copolimerização é um método eficiente para obtenção de polímeros com propriedades eletrônicas desejadas, uma vez que propriedades ópticas e elétricas de cada componente podem ser combinadas no processo de síntese.

Foram investigados quatro materiais. Um deles é o poli(9,9-n-dihexil-2,7-fluorenilenovinileno-alt-2,5-tiofenileno) (PFT) e conforme mostra a figura 2.1, trata-se de uma estrutura alternada de unidades de fluoreno e de tiofeno.

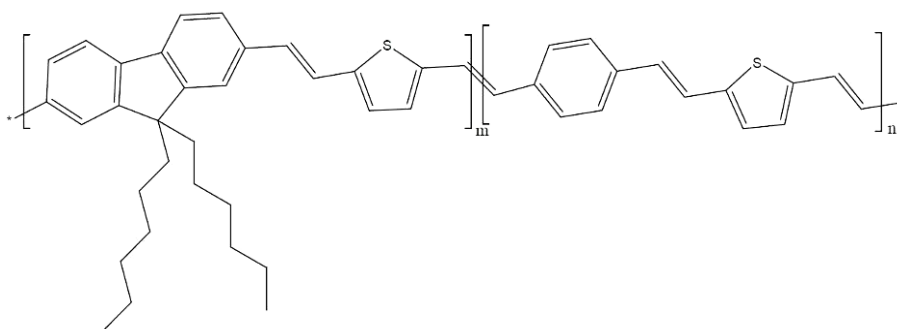


**Figura 2.1** - Estrutura do copolímero PFT poli(9,9-n-dihexil-2,7-fluorenilenovinileno-alt-2,5-tiofenileno).

Os outros três materiais são copolímeros nos quais variou-se a proporção de unidades fluoreno-tiofeno (m) e fenileno-tiofeno (n), conforme está apresentado na tabela 2.1. A estrutura dos materiais está ilustrada na figura 2.2.

**Tabela 2.1** - Composição dos copolímeros em porcentagem molar.

<b>Nome do copolímero</b>	<b>Fluoreno - Tiofeno (m)</b>	<b>Fenileno - Tiofeno (n)</b>
<b>PFT-PT1</b>	75%	25%
<b>PFT-PT2</b>	50%	50%
<b>PFT-PT3</b>	25%	75%



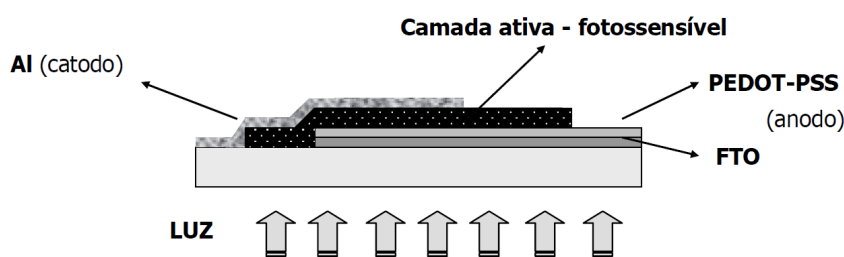
**Figura 2.2** - Estrutura básica dos novos copolímeros derivados de unidades de tiofeno, fluoreno e fenileno.

O uso de copolímeros contendo os grupos funcionais em diferentes concentrações permite um estudo amplo das propriedades ópticas e elétricas desses materiais. Os copolímeros foram sintetizados via reação de Wittig [59]. Este método foi reportado pela primeira vez na década de 1950 por Wittig e colaboradores e trata-se de uma rota de síntese para a preparação de alquenos com o controle da posição da dupla ligação.

## 2.2 Construção dos dispositivos

Todos os dispositivos apresentados neste trabalho foram confeccionados em estrutura “sanduíche”: as camadas orgânicas fotossensíveis são dispostas entre dois eletrodos como indica a figura 2.3. O primeiro eletrodo que atua como ânodo, responsável pela coleta de buracos, é depositado sobre um substrato de vidro e tem a seguinte composição: uma camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e uma camada fina de polímero PEDOT-PSS. Estas camadas são filmes finos transparentes e portanto, permitem a entrada de luz no dispositivo.

O segundo eletrodo é composto por uma camada de alumínio (Al), que atua como cátodo, responsável pela coleta de elétrons, e é depositada por evaporação a vácuo.



**Figura 2.3** - Estrutura sanduíche dos dispositivos. A camada orgânica é disposta entre os dois eletrodos sendo que um deles é transparente para permitir a entrada de luz no dispositivo.

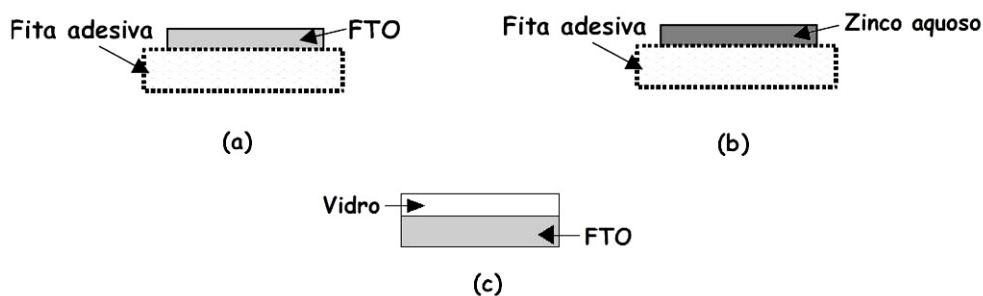
### Preparação do ânodo (eletrodo transparente)

O eletrodo de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) é utilizado como ânodo nos dispositivos fotovoltaicos por ser condutor e transparente. Esse eletrodo é

depositado sobre o substrato de vidro pela técnica de pirólise de spray. Esta técnica é um dos métodos de deposição mais simples e barato que permite a produção de filmes homogêneos em grandes superfícies [60].

Os filmes finos obtidos possuem resistência entre 10 e 20  $\Omega/\square$  e função trabalho igual a 4,3 eV.[61]

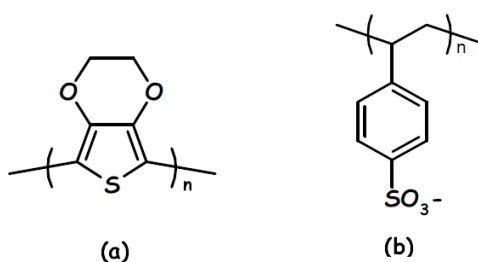
Os filmes de FTO são submetidos a um processo de litografia que consiste na corrosão do óxido de estanho com pó de zinco (Zn) e ácido clorídrico (HCl). As regiões de FTO que permanecerão sobre o substrato de vidro são protegidas com fita adesiva e as regiões em que se deseja remover a camada de FTO são recobertas com pó de zinco diluído em água, conforme mostra a figura 2.4. Em seguida, mergulham-se as lâminas em uma solução de ácido clorídrico e água na proporção 1:1 e as regiões desprotegidas são corroídas. Enxáguam-se as lâminas com água destilada para remoção dos resíduos. Após retirada a fita adesiva, as lâminas passam por um processo de limpeza mais rigoroso para remoção de impurezas e da cola proveniente da fita adesiva. Neste processo utilizam-se os seguintes solventes: acetona, álcool isopropílico e água destilada em banho ultra-sônico durante 15 minutos. Após a limpeza completa, as lâminas são secas com nitrogênio comprimido.



**Figura 2.4** – Processo de corrosão do FTO: (a) protegendo a região de FTO que permanecerá no substrato com fita adesiva, (b) recobrimo a região que será corroída e (c) lâmina pronta após a corrosão e remoção da fita adesiva.

Para completar o primeiro eletrodo, deposita-se o polímero condutor PEDOT-PSS (poli(3,4-etileno dioxitiofeno)-poli(4-estireno sulfonado)), que é um material comercial produzido pela Bayer® e cuja estrutura química é mostrada na figura 2.5. O polímero PEDOT é um tipo de politiofeno dopado com PSS (poli(4-estireno sulfonado) opticamente transparente e disperso em água. Entre suas principais características destacam-se a condutividade de 0,05-10 S/cm, o fato de ter buracos como portadores

de carga majoritários e função trabalho em torno de 5,0 eV [62]. A escolha deste material para atuar como eletrodo juntamente com o FTO baseia-se no fato de que como a função trabalho do PEDOT-PSS é um pouco mais alta que a função trabalho do FTO, o uso de uma fina camada de PEDOT:PSS diminui a barreira de energia entre o ânodo e a camada ativa. Como consequência, há o aumento de injeção de portadores de cargas positivas na camada ativa como foi demonstrado em [30].



**Figura 2.5** – Estrutura química dos polímeros (a) poli(3,4-etileno dioxitiofeno)(PEDOT) e (b) poli(4-estireno sulfonado) (PSS).

Os filmes de PEDOT-PSS sobre o FTO são obtidos pelo método de centrifugação (*spin coating*): o substrato de FTO é posicionado sobre uma base giratória cuja velocidade e tempo de rotação são controlados. Os filmes obtidos por esta técnica são homogêneos e as espessuras podem ser facilmente controladas e reproduzidas. Em todos os dispositivos estudados neste trabalho, a deposição da solução de PEDOT-PSS foi feita com velocidade de 2000 rotações por minuto (rpm) durante 60 segundos, resultando em filmes com espessura média de 40 nm. Após a deposição, as amostras são submetidas a um tratamento térmico em uma estufa a vácuo a 120°C durante 15 minutos para secagem do solvente.

### Preparação das camadas ativas

Os quatro copolímeros foram estudados em três sistemas diferentes de dispositivos: **monocamada**, na qual filmes dos copolímeros são dispostos entre dois eletrodos; **bicamada**, na qual a camada ativa é composta por filmes de copolímeros e uma camada do fulereno C<sub>60</sub>, e **heterojunção**, na qual a camada ativa é composta pela mistura de cada copolímero com o fulereno PCBM.

## Dispositivos monocamada: FTO/PEDOT-PSS/copolímero/Al

As soluções dos quatro copolímeros foram preparadas em concentrações de 5 mg/mL e o solvente utilizado é o clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ). Os filmes são obtidos por centrifugação e as espessuras de cada filme são determinadas pela velocidade de rotação utilizada no processo. A tabela 2.2 indica as velocidades utilizadas na deposição de cada material e a espessura obtida. O método utilizado para as medidas de espessura é apresentado na seção 2.5 deste capítulo. Após a deposição das soluções sobre o substrato FTO/PEDOT-PSS, as amostras são mantidas em temperatura ambiente para secagem do solvente. Segue-se então a evaporação do segundo eletrodo (Al) formando filmes com espessuras entre 60 e 70 nm. Para evitar a degradação das amostras pelo contato com umidade e oxigênio, os dispositivos são encapsulados com cola epóxi e vidro. O processo de encapsulamento é realizado em atmosfera controlada de nitrogênio. Estes dispositivos apresentam a mesma configuração de estrutura sanduíche apresentada anteriormente na figura 2.3.

**Tabela 2.2** – Relação das velocidades, tempos de deposição e espessuras para cada copolímero. O desvio médio padrão nas medidas de espessura é de 4 nm.

<b>Copolímero</b>	<b>Velocidade (rpm)</b>	<b>Tempo (s)</b>	<b>Espessura (nm)</b>
<b>PFT</b>	800	30	50
<b>PFT-PT1</b>	800	30	30
<b>PFT-PT2</b>	2000	30	30
<b>PFT-PT3</b>	800	30	30

## Dispositivos bicamada: FTO/PEDOT-PSS/copolímero/C<sub>60</sub>/Al

Assim como nos dispositivos do sistema monocamada, as soluções dos quatro copolímeros usadas neste sistema têm concentração de 5mg/mL em clorofórmio e os filmes foram depositados por centrifugação. Com o intuito de investigar a influência da espessura dos copolímeros no desempenho dos dispositivos, para cada um dos

materiais estudados foram preparados dispositivos com quatro espessuras diferentes. Para tanto, variou-se as velocidades de rotação de 300 rpm a 2000 rpm, mantendo-se o tempo constante (30 segundos). Dessa forma, foram obtidos filmes com espessuras médias variando de 30 nm a 100 nm. No entanto, não foi possível obter filmes com espessura maior que 60 nm para os copolímeros PFT-PT1, PFT-PT2 e PFT-PT3 por centrifugação. Para depositar filmes mais espessos, a técnica utilizada foi o gotejamento de solução (*drop casting*), na qual despeja-se algumas gotas da solução sobre o substrato de FTO/PEDOT-PSS e o processo de evaporação do solvente ocorre em temperatura ambiente. Os valores de espessuras, representados por  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  e  $L_4$ , para cada copolímero são indicados na tabela 2.3.

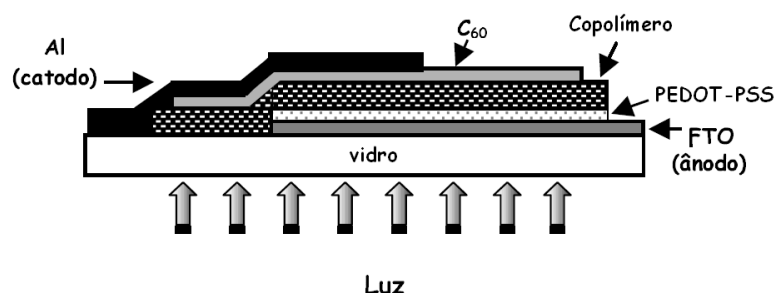
**Tabela 2.3** – Valores de espessuras média para cada copolímero obtidos por diferentes velocidades de rotação durante a deposição por centrifugação. O desvio médio padrão nas medidas de espessura é de 4 nm.

<b>Copolímero</b>	<b><math>L_1</math> (nm)</b>	<b><math>L_2</math> (nm)</b>	<b><math>L_3</math> (nm)</b>	<b><math>L_4</math> (nm)</b>
<b>PFT</b>	50	70	90	100
<b>PFT-PT1</b>	20	30	40	100
<b>PFT-PT2</b>	30	40	60	80
<b>PFT-PT3</b>	25	30	50	100

A molécula de  $C_{60}$ , comercializada pela Aldrich, foi depositada sobre a estrutura FTO/PEDOT-PSS/copolímero por evaporação a vácuo com o auxílio de uma máscara para definir a área coberta pelo fulereno  $C_{60}$ . Neste primeiro conjunto de dispositivos em bicamada, os filmes de  $C_{60}$  foram preparados mantendo-se a espessura constante em 30 nm. Um segundo conjunto de dispositivos em bicamada foi preparado para investigar o efeito de diferentes espessuras da camada do fulereno  $C_{60}$ . Neste caso, a espessura dos copolímeros PFT-PT1, PFT-PT2 e PFT-PT3 foi mantida em torno de 30 nm e para o copolímero PFT, 50 nm. A escolha destes valores específicos é justificada pelos resultados referentes ao primeiro conjunto de dispositivos em bicamada que serão apresentados no capítulo 3.

Os dispositivos foram confeccionados com as seguintes espessuras dos filmes de  $C_{60}$ : 20 nm, 30 nm, 60 nm e 80 nm. A técnica de evaporação a vácuo permite bom controle das camadas depositadas. A evaporação do eletrodo de alumínio e o

processo de encapsulamento são os mesmos utilizados na construção dos dispositivos monocamada. A estrutura destes dispositivos é ilustrada na figura 2.6.



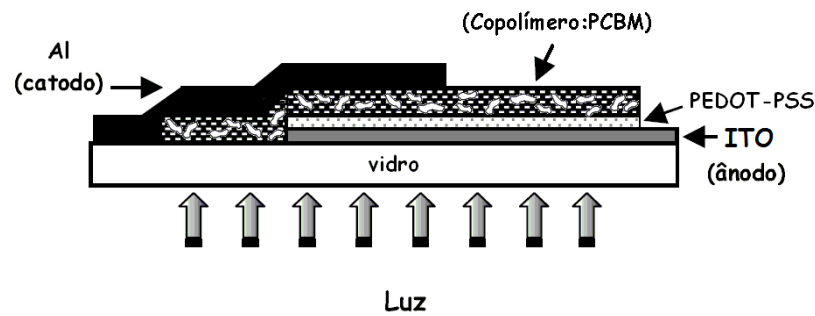
**Figura 2.6** - Estrutura sanduíche do dispositivo bicamada. A camada ativa é composta por uma camada do copolímero e uma camada de fulereno  $C_{60}$ .

### **Dispositivos heterojunção: ITO/PEDOT-PSS/(copolímero:PCBM)/Al**

A confecção e caracterização dos dispositivos feitos em sistema de heterojunção foram realizadas durante o estágio desenvolvido no “*Electronic Materials and Devices Laboratory*” localizado no *Palo Alto Research Center*.

Para este sistema, o eletrodo transparente utilizado é o óxido de estanho dopado com índio (ITO), cujo valor de função trabalho é 4,7 eV [63]. O polímero PEDOT-PSS, produzido pela H. C. Starck, foi depositado sobre os substratos de ITO com os mesmos parâmetros utilizados na confecção dos dispositivos monocamada e bicamada.

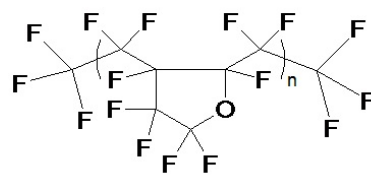
As soluções dos quatro copolímeros foram preparadas com concentração de 20 mg/mL em clorobenzeno ( $C_6H_5Cl$ ). As camadas ativas foram preparadas com a mistura de cada copolímero e a molécula PCBM na proporção em massa de 1:1(copolímero:PCBM). Os filmes foram obtidos por centrifugação com velocidade de rotação de 700 rpm durante 60 segundos. Filmes de alumínio com espessura média de 60 nm foram evaporados a vácuo para compor o segundo eletrodo. A estrutura destes dispositivos é ilustrada na figura 2.7.



**Figura 2.7** – Estrutura sanduíche do dispositivo heterojunção. A camada ativa é composta pelo filme formado a partir da mistura do copolímero com molécula PCBM.

Para encapsular os dispositivos, o material utilizado foi o polímero perfluorado *Cytop*, cuja estrutura química é apresentada na figura 2.8. Trata-se de um material hidrofóbico, transparente, amorfo e, conforme demonstrado por A. J. Heeger e colaboradores [64], é uma forma simples e eficiente de encapsulamento. O polímero *Cytop* é diluído em um solvente comercial a base de flúor na proporção em massa 1:1 e é então depositado sobre os dispositivos por centrifugação, com velocidade de rotação de 1000 rpm. Em seguida, os dispositivos são aquecidos a 100°C durante 10 minutos para secagem do solvente.

Todas as etapas de produção destes dispositivos desde a deposição da camada ativa até o encapsulamento foram realizadas em atmosfera controlada de nitrogênio.



**Figura 2.8** – Estrutura química do polímero perfluorado *Cytop*.

Um segundo conjunto de dispositivos em heterojunção foi desenvolvido para investigar a influência da quantidade de moléculas de PCBM na eficiência dos dispositivos. Neste caso, o copolímero PFT-PT2 foi escolhido para compor a camada ativa e as proporções de mistura com PCBM em massa investigadas foram 1:¼, 1:1 e 1:4 (PFT-PT2:PCBM).

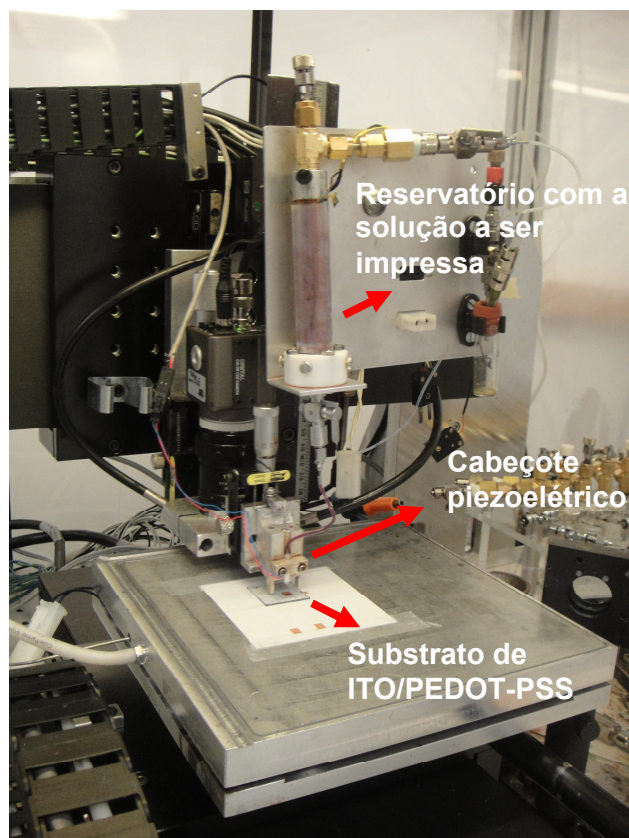
## **Camada ativa depositada por impressão a jato de tinta**

Impressão a jato de tinta é uma interessante técnica de deposição amplamente empregada em dispositivos eletrônicos. Essa técnica dispensa o uso de máscaras, apresenta controle digital de ejeção e tem potencial para reduzir o custo de produção dos dispositivos.[65]

Uma de suas principais aplicações é na confecção de transistores e displays [65]. Embora seja pouco explorada para aplicações em dispositivos fotovoltaicos, pode-se encontrar relatos na literatura que apresentam resultados promissores em termos de morfologia e eficiência [66].

O copolímero PFT-PT2 em mistura com moléculas de PCBM na proporção em massa 1:1 foi utilizado na construção de dispositivos nos quais a camada ativa é depositada por impressão a jato de tinta. Os filmes foram impressos sobre substratos de ITO/PEDOT-PSS, sendo que os parâmetros utilizados para a deposição do filme de PEDOT-PSS foram os mesmos empregados na construção de dispositivos nos quais a camada ativa é depositada por centrifugação.

A impressora a jato de tinta utilizada para depositar a camada ativa consiste de um sistema de translação de alta precisão ( $0,1 \mu\text{m}$ ) nos eixos XY equipado com um substrato metálico de temperatura controlável. O cabeçote de impressão é composto por um único ejetor piezoelétrico e duas câmeras de vídeo são utilizadas para o alinhamento dos substratos e monitoramento das gotas. Uma lâmpada estroboscópica com tempo de atraso controlável é conectada ao sistema para verificar a estabilidade e tamanho das gotas. O diâmetro do cabeçote de impressão é de aproximadamente  $60 \mu\text{m}$  e é o principal fator que determina o tamanho da gota. A figura 2.9 ilustra a impressora durante um processo de deposição.



**Figura 2.9** – Fotografia da impressora utilizada para deposição da camada ativa de PFT-PT2 em mistura com a molécula de PCBM na proporção em massa 1:1.

## 2.3 Medidas ópticas e elétricas

### Espectros de absorção e fotoluminescência

A caracterização de um material usado como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos inicia-se pela investigação das propriedades ópticas através de espectros de absorção e emissão do material.

Filmes de cada um dos copolímeros foram preparados sobre lâminas de quartzo da mesma maneira como foram preparados para os dispositivos. Para a obtenção dos espectros de absorção utilizou-se um espectrofotômetro modelo Shimadzu UV-VIS NIR2101 localizado no Laboratório de Grupo de Química de Materiais da Universidade Federal do Paraná. A medida consiste na incidência de luz monocromática em vários comprimentos de onda ( $\lambda$ ) na amostra e a resposta é obtida em unidades arbitrárias de absorbância em função do comprimento de onda.

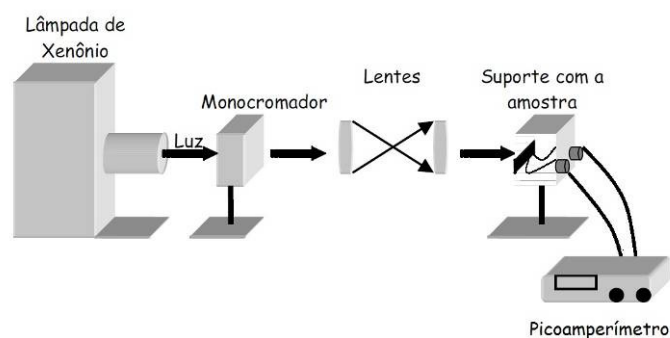
Para as medidas de fotoluminescência utilizou-se um fluorímetro modelo Shimadzu RF 5301PC localizado no Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa (LaPPS) da Universidade Federal do Paraná. Cada um dos copolímeros foi submetido à excitação luminosa de 417 nm e a resposta de emissão também é obtida em unidades arbitrárias em função do comprimento de onda.

## Espectro dinâmico

Para a caracterização dos dispositivos fotovoltaicos realiza-se a medida do espectro dinâmico que consiste na detecção da corrente elétrica gerada a partir da absorção de luz pelo material fotossensível, a cada comprimento de onda na ausência de tensão aplicada.

A figura 2.10 representa um diagrama do sistema de medida da fotocorrente. Os elementos são posicionados de tal forma que a intensidade da luz incidente no dispositivo seja uniforme.

Os equipamentos utilizados na medida são uma lâmpada de xenônio Oriel 6902 com potência máxima de 150 W acoplada a um monocromador Oriel 77700, responsável por difratar a luz nos comprimentos de onda desejados. A amostra é conectada a um picoamperímetro Keithley 6487 para medir a fotocorrente gerada. O sistema é conectado a um computador por uma interface serial e através de um programa é possível controlar o monocromador.



**Figura 2.10** - Esquema de montagem para a medida do espectro dinâmico. A luz que chega à amostra deve ser uniforme. A amostra é conectada a um amperímetro para monitorar a medida da fotocorrente.

Os dados de fotocorrente medidos a partir do espectro dinâmico são os valores da corrente de curto circuito  $I_{SC}$ . A partir destes valores é possível calcular a eficiência

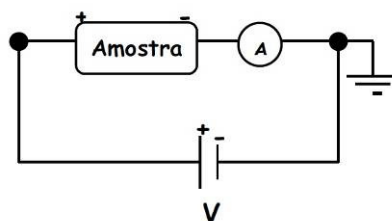
quântica externa (IPCE %), que é dada pela razão de portadores de carga que contribuem para a fotocorrente pelo número de fótons que incide na camada fotossensível dos dispositivos.

A intensidade de luz ( $I_0$ ) é calculada a partir da medida do espectro dinâmico de um fotodetector comercial de silício colocado na mesma posição da amostra. Conhecida a área do fotodetector, tem-se a densidade de corrente de curto circuito dada em  $A/m^2$ . A responsividade do fotodetector é um dado fornecido que mostra a resposta em  $A/W$  para cada comprimento de onda. Para obter a intensidade de luz incidente em  $W/m^2$  basta dividir a quantidade  $A/m^2$  pela responsividade em  $A/W$ .

### Curvas características J x V

A caracterização elétrica dos dispositivos fotovoltaicos é feita a partir da análise das curvas características de densidade de corrente elétrica em função da tensão aplicada na amostra. As medidas são realizadas no escuro, sob iluminação monocromática e sob iluminação de luz branca com um simulador solar. A partir destas curvas, pode-se calcular parâmetros importantes como densidade de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ), tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de potência ( $\eta$ ). A análise destas curvas também permite entender características de injeção e transporte de cargas no material.

As medidas de corrente em função da tensão aplicada dos dispositivos foram realizadas com o picoamperímetro com fonte de tensão Keithley 6487. O picoamperímetro é conectado em série com a amostra conforme mostra a figura 2.11.



**Figura 2.11** – Esquema do circuito elétrico para medidas de curvas características J x V.

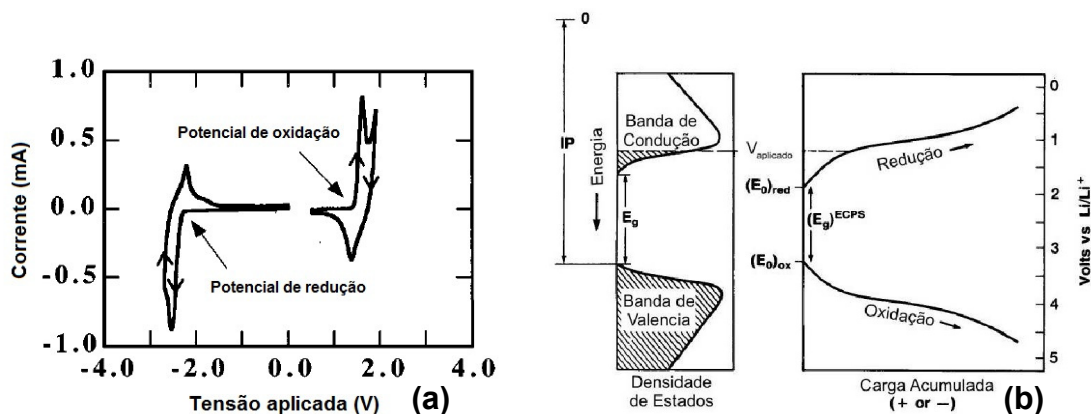
Nos dispositivos estudados, os eletrodos FTO/PEDOT-PSS e ITO/PEDOT-PSS foram polarizados positivamente e o eletrodo de alumínio, negativamente. O picoamperímetro é conectado a um computador através de uma interface serial e um

programa permite comandar os equipamentos, coletar e armazenar os dados. As amostras são submetidas a uma tensão que varia de um valor máximo a um mínimo, como por exemplo, de -1V a 1V, com passo conhecido e constante.

### **Voltametria cíclica**

A técnica de voltametria cíclica foi empregada para a determinação do potencial de oxidação dos copolímeros. Essa técnica consiste na imersão de três eletrodos em uma solução condutora: o eletrodo de trabalho, de referência e o contra-eletrodo. Uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos de trabalho e contra-eletrodo e a corrente resultante é monitorada. No circuito elétrico formado pelos dois eletrodos não há corrente até que se atinja o potencial de ionização do material que compõe o eletrodo de trabalho. Quando se atinge o potencial de ionização, ocorre a reação de oxidação, na qual elétrons são removidos das ligações moleculares, formando íons. Na reação de redução, ocorre o processo inverso. A figura 2.12 (a) é um exemplo típico de voltametria cíclica indicando os potenciais de oxidação e redução.

Conforme mostra a figura 2.12 (b), os potenciais de oxidação e redução estão associados às densidades de estados das bandas de valência e condução e energia de banda proibida. O material passa a oxidar ou reduzir na mesma faixa de energia dos estados da banda de valência e da banda de condução [67].



**Figura 2.12** – Em (a) um voltamograma típico indicando os potenciais de oxidação e de redução de um material. Em (b) relação entre a densidade de estados e o potencial de oxidação e redução de um material [67].

Para estimar a energia HOMO dos copolímeros é necessário expressar o potencial de oxidação em relação ao vácuo. Inicialmente determina-se o potencial de oxidação  $E_{ox}$  dos voltamogramas em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio  $E_{SHE}$  (*Standard Hydrogen Electrode*) para então relacioná-lo ao vácuo. O valor de  $E_{SHE}$  pode ser relacionado ao potencial de vácuo  $E_{VAC}$  de acordo com a equação (2.1) [68].

$$E_{SHE} = E_{VAC} + 4,6 \text{ eV} . \quad (2.1)$$

O potencial do eletrodo de referência  $E_R$  pode ser descrito em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio seguindo a equação (2.2).

$$E_R = E_{SHE} - 0,2 \text{ eV} . \quad (2.2)$$

Assim, o potencial  $E_R$  pode ser relacionado ao potencial do vácuo combinando as equações (2.2) e (2.1).

$$E_R = E_{VAC} + 4,4 \text{ eV} . \quad (2.3)$$

Sabendo-se o valor do potencial inicial do processo de oxidação em relação ao eletrodo de referência ( $E_{ox}$ ), pode-se determinar o valor do potencial de oxidação em relação ao vácuo ( $E_{ox}'$ ), conforme mostra a equação 2.4.

$$E_{OX}^{\prime} = E_{OX} + E_R = E_{OX} + E_{VAC} + 4,4 \text{ eV}. \quad (2.4)$$

Assumindo-se que  $E_{VAC} = 0$ , a energia de HOMO, em elétron-volts, é dada pela relação (2.5), onde  $q$  é a carga elementar do elétron.

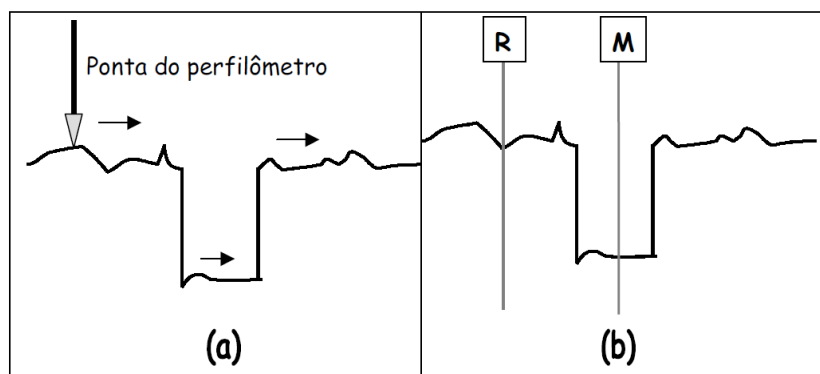
$$E_{HOMO} = E_{OX}^{\prime}. \quad (2.5)$$

Para determinar o nível de HOMO dos copolímeros, foram utilizados como eletrodos de referência e contra-eletrodo placas de platina e para compor o eletrodo de trabalho, os filmes dos copolímeros foram depositados sobre lâminas de vidros cobertas com ITO.

## 2.4 Medidas de espessura

As medidas de espessura dos filmes de copolímeros foram realizadas na Divisão de Metrologia de Materiais (DIMAT) localizada no Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) em Duque de Caxias, Rio de Janeiro. O equipamento utilizado é o Perfilômetro Dektak 3 da Veeco Instruments, com ponta de prova com raio de 12,5  $\mu\text{m}$ . O procedimento consiste em riscar o filme com a ponta de um alfinete ou um bisturi e fazer com que a ponta do perfilômetro percorra uma determinada distância na direção transversal ao risco. Mede-se então, a diferença de altura entre um ponto de referência R na superfície do filme e o fundo do vale M, conforme mostra a figura 2.13.

O procedimento deve ser repetido em diferentes regiões da amostra para que se obtenha um valor médio da espessura do filme.



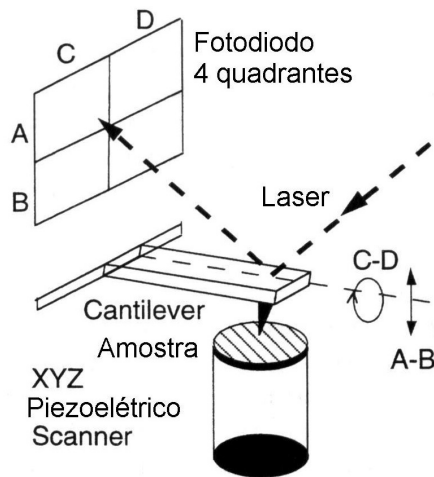
**Figura 2.13** - Esquema de medição de espessura pelo perfilômetro: (a) ponta do equipamento percorre a superfície do filme e passa pelo risco (vale), (b) mede-se a diferença de altura entre os cursores R e M para determinação da profundidade, e portanto, da espessura do filme.

## 2.5 Morfologia

### Microscopia de Força Atômica (AFM)

A morfologia dos filmes que compõem a camada ativa tem grande influência sobre a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos [69], [70]. Neste trabalho, a caracterização morfológica foi realizada através da técnica de Microscopia de Força Atômica fazendo uso de um microscópio Shimadzu modelo SPM 9500-J3 localizado no Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

O microscópio de força atômica é uma ferramenta de análise topográfica que pode ser usada para diversos materiais e é fundamentada na microscopia de força por varredura [71],[72]. A figura 2.14 demonstra o princípio de funcionamento do microscópio, no qual uma ponta de silício é acoplada a um *cantilever* e é aproximada da superfície do material a ser analisado. Entre os átomos da ponta e os átomos da superfície da amostra ocorrem interações que podem ser atrativas ou repulsivas. A ponta irá defletir devido à força de interação com a amostra quando esta é movimentada em relação à ponta. A amostra é fixada em uma base piezoelétrica que pode ser movimentada ao longo dos eixos x, y e z.

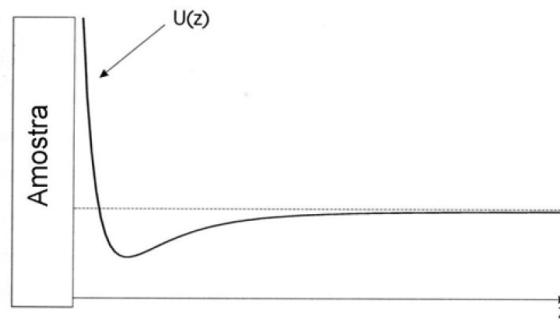


**Figura 2.14** – Princípio de operação do microscópio de força atômica. A deflexão do laser que é detectada pela matriz de fotodiodos é transmitida a um sistema eletrônico que converte o sinal em imagem topográfica [61].

A deflexão do *cantilever* é medida pela deflexão do feixe do laser que é posicionado de tal forma que ao sofrer reflexão sobre o *cantilever* é detectado por uma matriz de fotodiodos. O sinal de saída dos fotodiodos é coletado por um amplificador diferencial que mede as variações de posição do laser e geram os sinais elétricos que serão convertidos em imagens topográficas da superfície da amostra. Deflexões tão pequenas quanto  $10^{-2}$  Å podem ser detectadas [71]. A força de interação entre a ponta e a amostra é descrita pelo potencial de Lennard-Jones:

$$U(z) = U_0 \left[ \left( \frac{r_0}{z} \right)^{12} - \left( \frac{r_0}{z} \right)^6 \right] . \quad (2.6)$$

Na equação acima,  $U_0$  é a energia entre os átomos no equilíbrio,  $r_0$  é a distância no equilíbrio e  $z$  é a distância entre os átomos da ponta e da amostra. Esta aproximação é válida quando se considera o átomo mais externo da ponta e o átomo mais próximo à superfície. Quando a distância torna-se menor que  $r_0$ , o regime de forças passa do atrativo para o repulsivo, conforme pode ser visto na figura 2.15. Neste caso, o microscópio pode ser operado em dois modos: modo **contato** e modo **dinâmico**.



**Figura 2.15** – Força de interação entre a ponta e a superfície da amostra descrita pelo potencial de Lennard-Jones.

No modo **contato**, a força repulsiva é dominante. A ponta é arrastada sobre uma determinada área da amostra e mudanças na superfície são detectadas pela deflexão do cantilever. A constante elástica do cantilever é relativamente baixa (0,01 a 10 N/m) e a deflexão elástica ( $\Delta z$ ) é mantida constante. Este modo é recomendado para amostras rígidas, pois materiais moles como polímeros ou proteínas podem ser danificados pela forte interação entre a ponta e a superfície.

No modo **dinâmico**, o cantilever oscila senoidalmente com baixa amplitude próximo à sua frequência de ressonância. A interação entre a ponta e a superfície modifica a constante elástica do cantilever, alterando sua frequência natural de ressonância. Dessa forma, o cantilever oscila com frequência ligeiramente acima da sua frequência de ressonância e assim é possível obter maior sensibilidade do microscópio, o que faz com que forças de van der Waals e forças eletrostáticas sejam detectadas. Neste modo, não há contato da ponta com a amostra e por essa razão é indicado para estudo de materiais moles.

Neste trabalho, a morfologia dos filmes dos copolímeros foi investigada por imagens de Microscopia de Força Atômica obtidas no modo dinâmico.

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

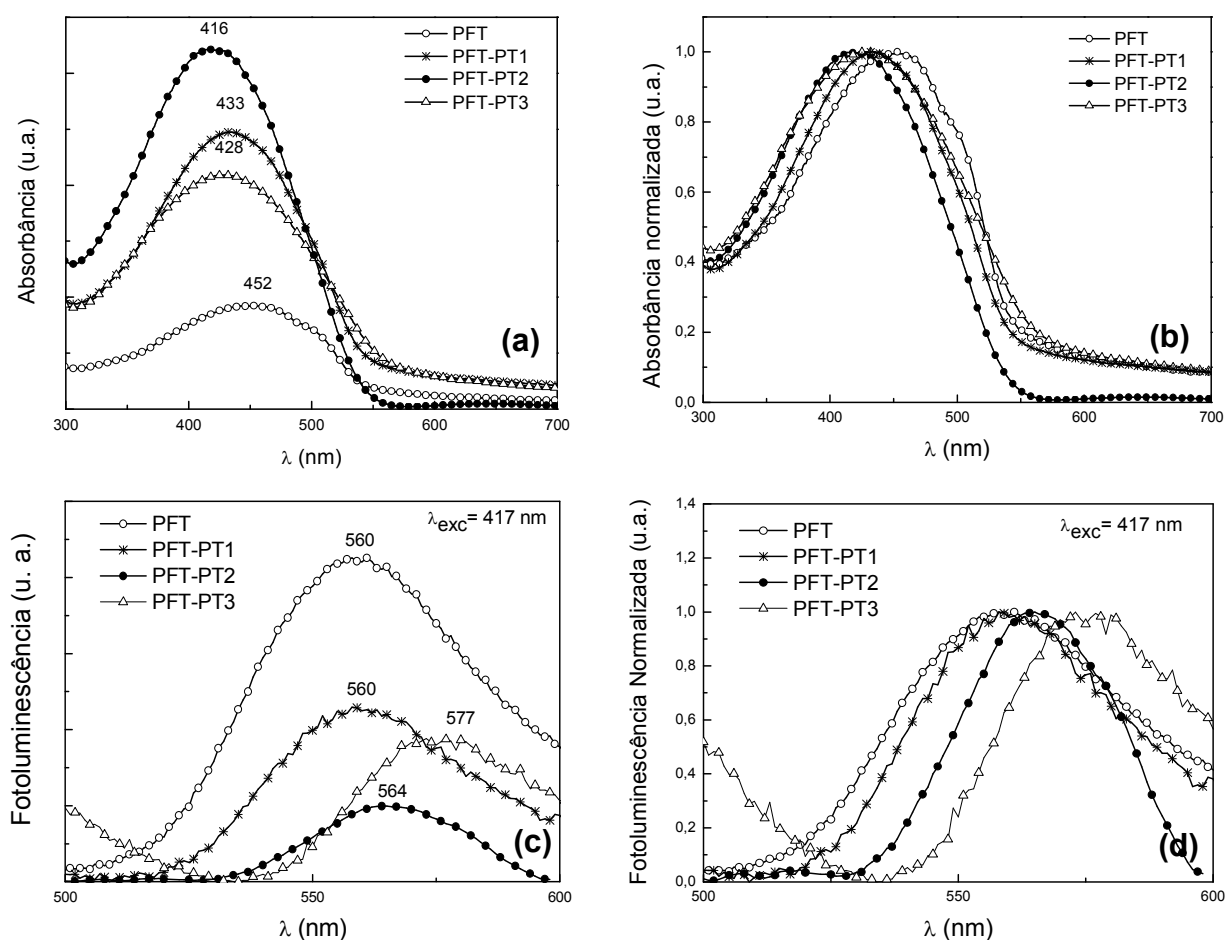
Neste capítulo serão apresentadas as caracterizações ópticas e morfológicas dos filmes dos copolímeros e mistura dos copolímeros com moléculas de PCBM. Serão discutidas as propriedades ópticas e elétricas para os dispositivos fotovoltaicos obtidas nos três sistemas estudados. Tais propriedades foram investigadas através de espectros de absorção e fotoluminescência dos materiais que compõem as camadas ativas e através das medidas de eficiência quântica externa (IPCE) e de curvas características de densidade de corrente em função da tensão aplicada.

#### 3.1 Propriedades ópticas e morfológicas

##### Espectros de absorção e fotoluminescência

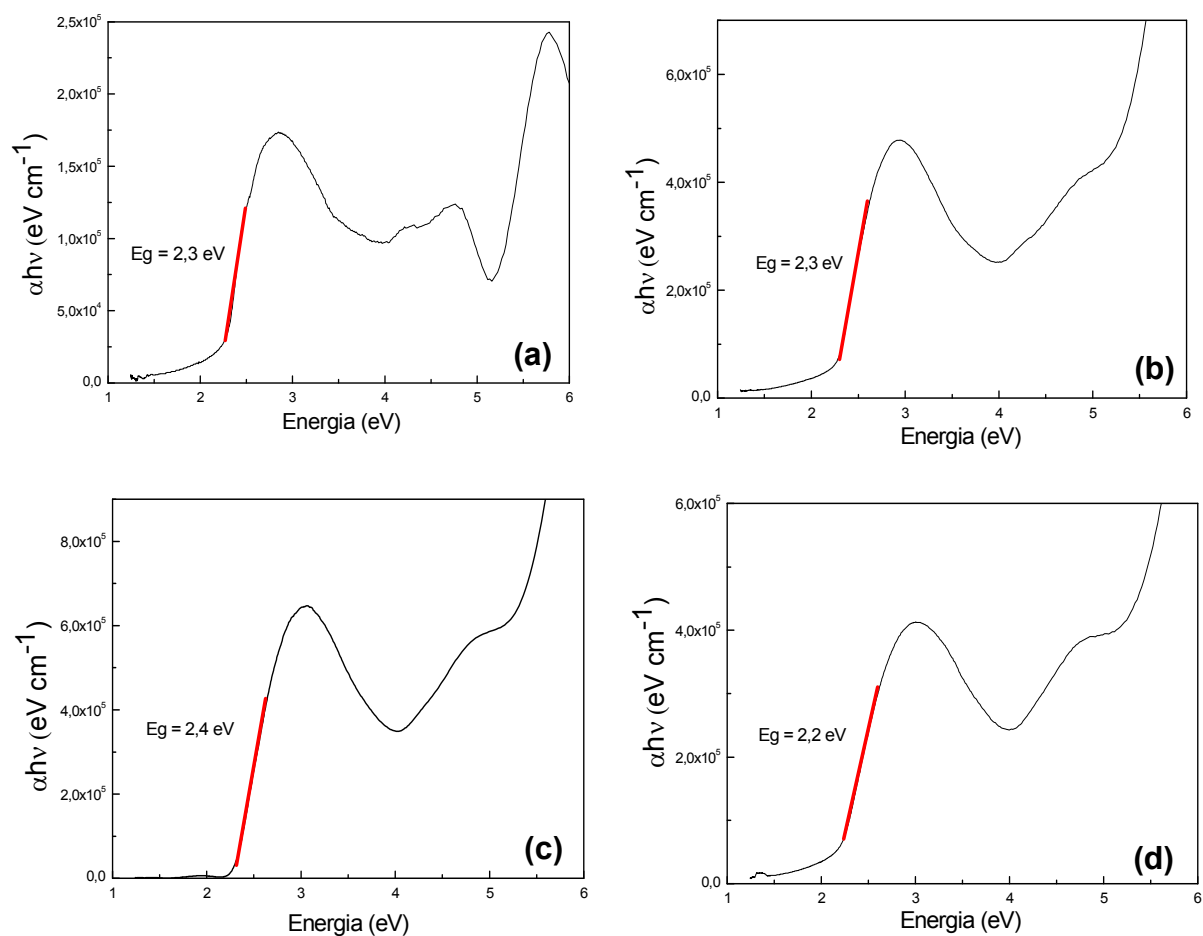
A figura 3.1 apresenta os espectros de absorção e fotoluminescência para cada um dos filmes dos copolímeros estudados, sendo que a espessura para os quatro materiais é a mesma. Os comprimentos de onda que correspondem aos máximos de absorção para os copolímeros PFT, PFT-PT1, PFT-PT2 e PFT-PT3 são respectivamente: 452 nm, 433 nm, 416 nm e 428 nm (figura 3.1(a)). Os copolímeros que possuem unidades fenileno-tiofeno em suas composições apresentam maior intensidade de absorção quando comparados com o copolímero PFT.

Conforme apresentado na figura 3.1 (c), os copolímeros PFT, PFT-PT1, PFT-PT2 e PFT-PT3 apresentam máximo de emissão em 560 nm, 560 nm, 564 nm e 577 nm, respectivamente. A intensidade de emissão dos copolímeros que possuem unidades fenileno-tiofeno é menor do que a emissão do copolímero PFT. Emissão mais intensa indica que há mais estados excitados (éxcitons) disponíveis no material para serem dissociados e então contribuir com a fotocorrente dos dispositivos fotovoltaicos [73].



**Figura 3.1** – Espectros de absorção (a) e absorção normalizada (b) de filmes dos quatro copolímeros depositados por centrifugação sobre lâminas de quartzo. Espectro de emissão (c) e emissão normalizada (d) de filmes preparados da mesma maneira que em (a) e (b).

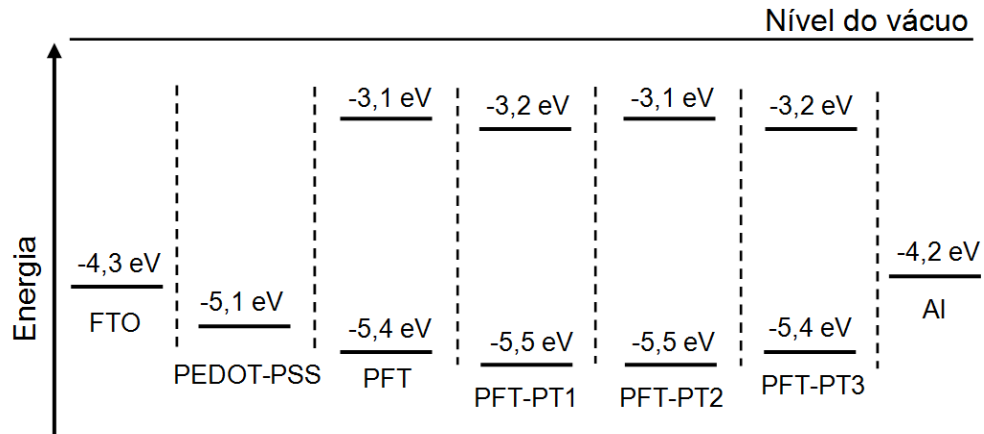
Como discutido no capítulo 1, a partir do espectro de absorção de um material semiconductor é possível determinar a energia de banda proibida ( $E_g$ ) desse material. A energia de banda proibida de cada um dos copolímeros foi estimada a partir do gráfico do coeficiente de absorção obtido pela equação (1.4) em função da energia. Este procedimento é ilustrado na figura 3.2. Combinando-se os valores de HOMO obtidos por voltametria cíclica com os valores de  $E_g$  obtidos pelos espectros de absorção foi possível estimar os valores de LUMO para cada material, conforme mostra a tabela 3.1. Assim, pôde-se estimar o diagrama dos níveis de energia para cada copolímero e os dois eletrodos utilizados: FTO/PEDOT-PSS e alumínio, representados na figura 3.3.



**Figura 3.2** - Coeficiente de absorção em função da energia para determinação da energia de banda proibida  $E_g$  de cada copolímero: (a) PFT, (b) PFT-PT1, (c) PFT-PT2 e (d) PFT-PT3.

**Tabela 3.1** – Valores estimados para os níveis de energia HOMO, LUMO e energia de banda proibida ( $E_g$ ) de cada material.

<b>Copolímero</b>	<b>HOMO (eV)</b>	<b>LUMO (eV)</b>	<b><math>E_g</math> (eV)</b>
<b>PFT</b>	-5,4	-3,1	2,3
<b>PFT-PT1</b>	-5,5	-3,2	2,3
<b>PFT-PT2</b>	-5,5	-3,1	2,4
<b>PFT-PT3</b>	-5,4	-3,2	2,2

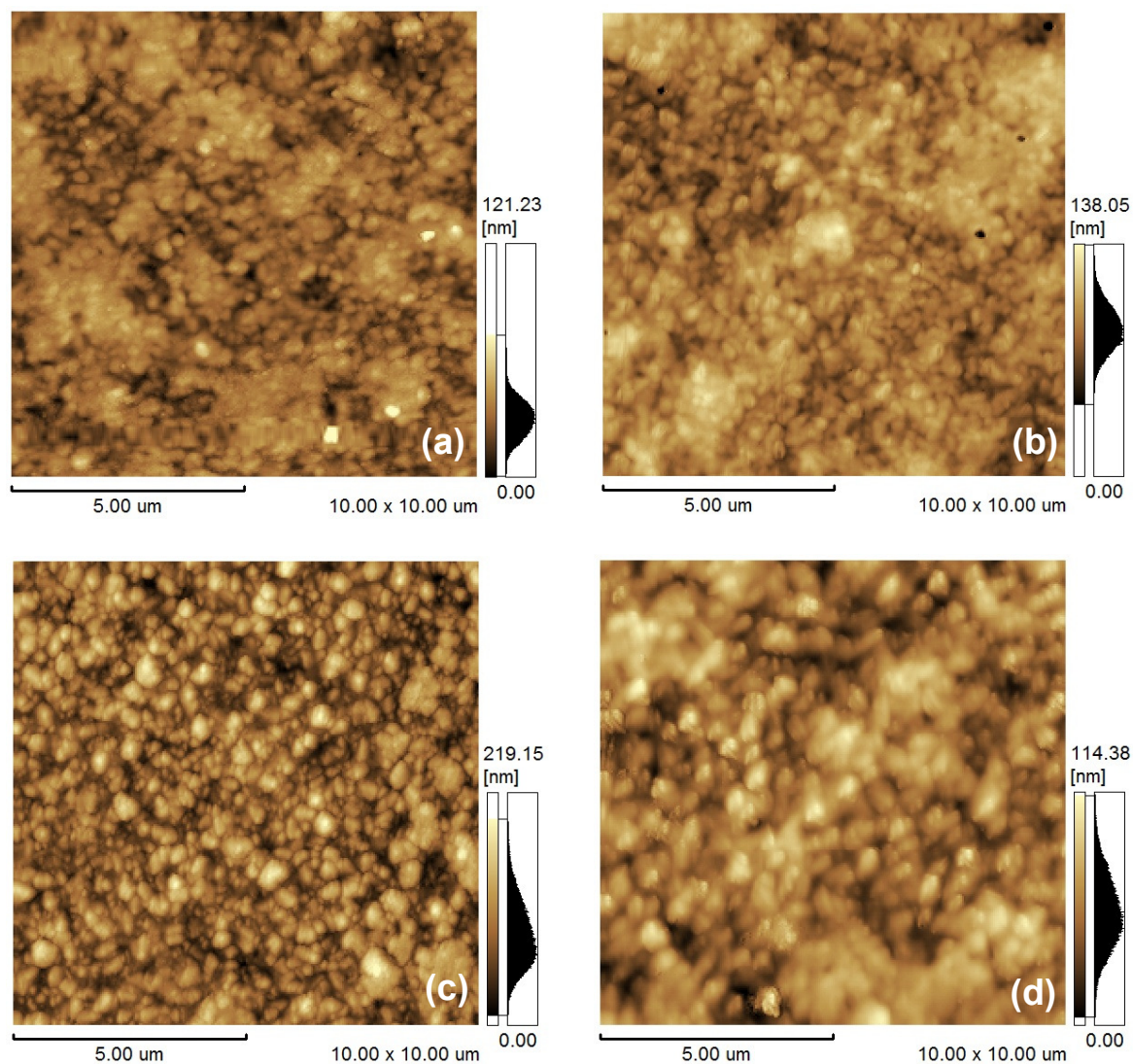


**Figura 3.3** – Diagrama dos níveis de energia para todos os copolímeros e função trabalho dos eletrodos de FTO, PEDOT-PSS e alumínio.

### Morfologia dos filmes

Na figura 3.4 são apresentadas imagens de Microscopia de Força Atômica para cada um dos filmes de copolímeros depositados sobre substratos de FTO/PEDOT-PSS. Os parâmetros utilizados na deposição dos filmes para esta análise são os mesmos parâmetros utilizados na construção dos dispositivos monocamada, e portanto, a espessura do filme do copolímero PFT é 50 nm e 30 nm para os copolímeros PFT-PT1, PFT-PT2 e PFT-PT3.

A figura 3.4(c) indica que o filme de PFT-PT2 é mais homogêneo e organizado quando comparado aos filmes de PFT (fig.3.4(a)), PFT-PT1 (fig.3.4(b)) e PFT-PT3 (fig.3.4(d)). Os valores de rugosidade média quadrática (RMS) extraídos das imagens de AFM em áreas de 10µm x 10µm foram de 15,3 nm, 18,7 nm, 35,3 nm e 18,2 nm para os filmes de PFT, PFT-PT1, PFT-PT2 e PFT-PT3, respectivamente. Observa-se que o filme do copolímero PFT-PT2 apresenta-se mais rugoso quando comparado aos filmes dos demais copolímeros. Maiores valores de rugosidade da superfície dos filmes podem contribuir para a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos, uma vez que a rugosidade aumenta a área de contato entre o material da camada ativa e o eletrodo. Dessa forma, a região onde os éxcitons poderão ser dissociados torna-se maior.

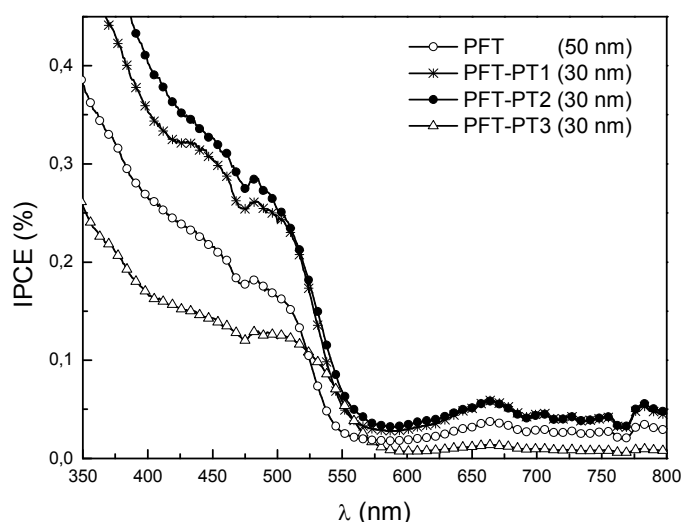


**Figura 3.4** – Morfologia da superfície dos filmes de copolímeros depositados sobre substratos de FTO/PEDOT-PSS obtida por microscopia de força atômica em modo dinâmico: (a) PFT, (b) PFT-PT1, (c) PFT-PT2 e (d) PFT-PT3.

Nas próximas seções serão apresentadas e discutidas as caracterizações ópticas e elétricas para cada um dos três sistemas nos quais os dispositivos fotovoltaicos foram construídos.

### 3.2 Sistema monocamada: FTO/PEDOT-PSS/copolímero/Al

Os dispositivos em monocamada foram construídos em estrutura sanduíche conforme apresentado na seção 2.2. A eficiência quântica externa (IPCE) dos dispositivos baseados nos quatro copolímeros é apresentada na figura 3.5. Os valores de IPCE obtidos sob iluminação correspondente a 450 nm (intensidade de  $10 \text{ W/m}^2$ ) para os copolímeros PFT, PFT-PT1, PFT-PT2 e PFT-PT3 são 0,21%, 0,30%, 0,32% e 0,14%, respectivamente. Conforme esperado, estes valores de IPCE são baixos, pois como visto anteriormente no capítulo 1, dispositivos fotovoltaicos feitos com apenas um material na camada ativa têm sua eficiência comprometida devido aos mecanismos de geração de fotocorrente e posterior transporte de cargas livres aos eletrodos.

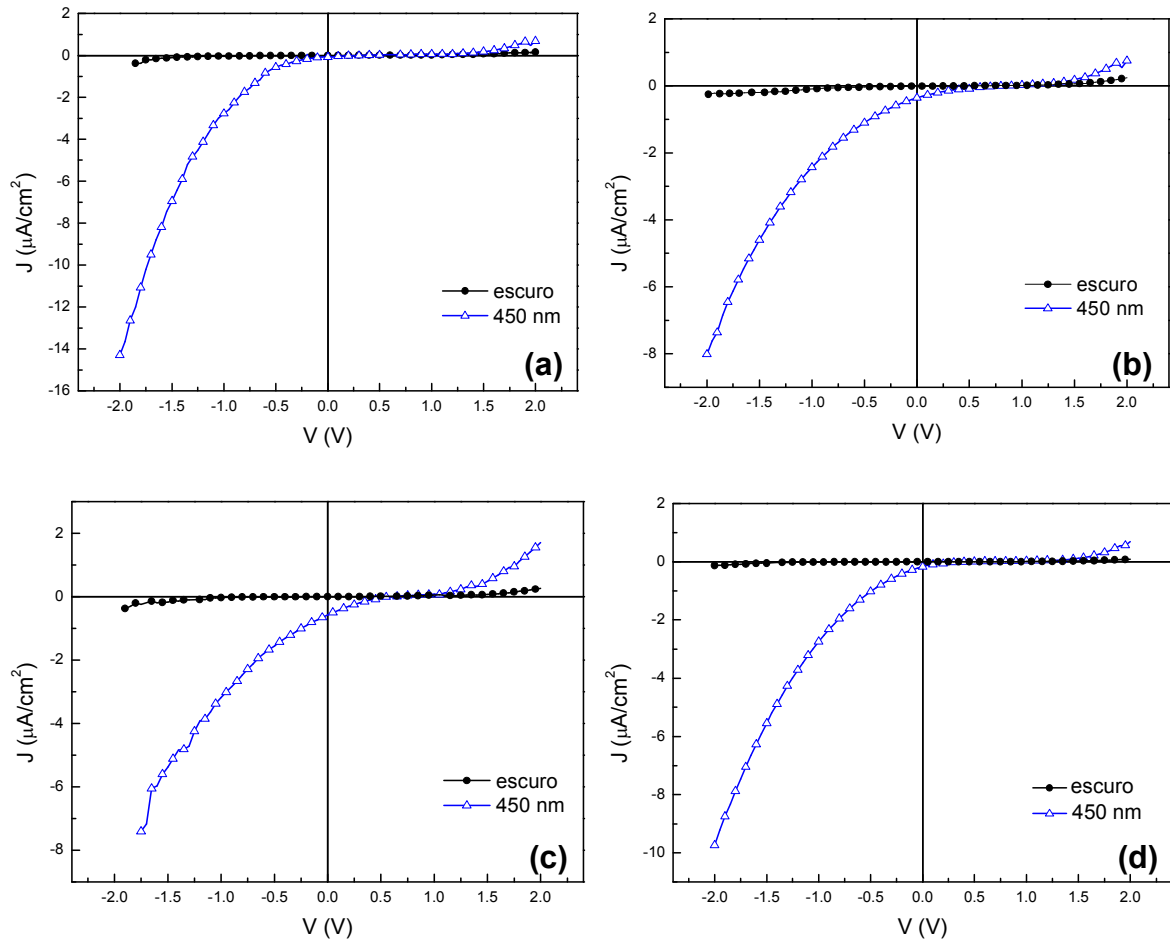


**Figura 3.5** – Resultados de eficiência quântica externa (IPCE) para dispositivos monocamada dos copolímeros PFT, PFT-PT1, PFT-PT2 e PFT-PT3.

As propriedades elétricas dos dispositivos fotovoltaicos são investigadas através da análise das curvas características de densidade de corrente em função da tensão aplicada ( $J \times V$ ). A figura 3.6 apresenta as curvas ( $J \times V$ ) medidas no escuro e sob iluminação correspondente a 450 nm para os quatro dispositivos.

Na ausência de luz, não há geração de éxcitons e o dispositivo comporta-se como um diodo retificador que apresenta corrente elétrica somente em tensão direta,

ou seja, quando  $V > 0$ . Quando há incidência de luz sobre os dispositivos, há a contribuição dos portadores de cargas gerados pela absorção da luz. O dispositivo comporta-se como um fotodetector e pode-se observar corrente elétrica em tensão reversa (quando  $V < 0$ ).



**Figura 3.6** – Curvas características  $J \times V$  para os dispositivos no escuro e sob iluminação de 450 nm: (a) PFT, (b) PFT-PT1, (c) PFT-PT2 e (d) PFT-PT3.

Os valores de densidade de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ), tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) e fator de preenchimento (FF) para cada um dos dispositivos são apresentados na tabela 3.2. O dispositivo feito com o copolímero PFT-PT2 não apenas apresenta a melhor eficiência quântica externa, como também apresenta os maiores valores de  $J_{sc}$  e FF.

**Tabela 3.2** – Relação dos parâmetros fotovoltaicos  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  e  $FF$  para os dispositivos monocamada feitos com os quatro copolímeros.

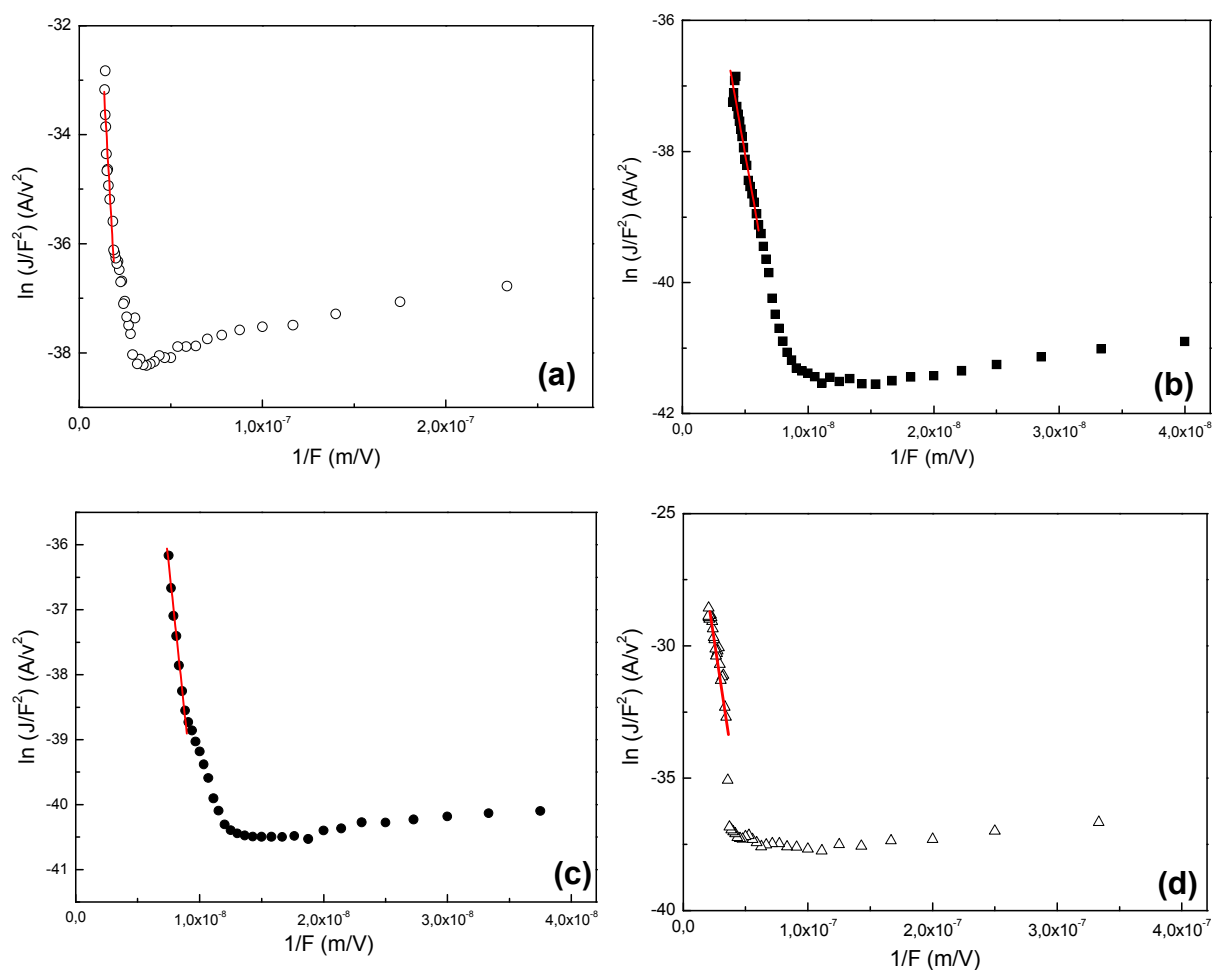
<b>Copolímero</b>	<b><math>J_{sc}</math> (<math>\mu A/cm^2</math>)</b>	<b><math>V_{oc}</math> (V)</b>	<b><math>FF</math> (%)</b>
<b>PFT</b>	0,08	0,30	16
<b>PFT-PT1</b>	0,35	0,80	15
<b>PFT-PT2</b>	0,57	0,60	18
<b>PFT-PT3</b>	0,16	0,45	16

No capítulo 1 foi visto que em geral, a dependência da densidade de corrente em função da tensão aplicada em um diodo polimérico pode ser dividida em duas classes: corrente limitada por contato ou corrente limitada por carga espacial. Com o objetivo de investigar o mecanismo de injeção de carga dos dispositivos monocamada, foram realizadas medidas de  $J \times V$  no escuro aplicando valores de tensão mais altos.

A figura 3.7 apresenta estes resultados para cada um dos copolímeros na forma do logaritmo da densidade de corrente ( $J$ ) dividida pelo quadrado do campo elétrico ( $F$ ) em função do inverso do campo elétrico com o objetivo de testar o modelo de injeção limitado por contato, o modelo de Fowler-Nordheim. Observa-se que para cada um dos copolímeros as curvas ajustam-se ao modelo.

Para as regiões correspondentes a altos campos, pode-se estimar a altura da barreira de potencial formada entre o material copolímero e o eletrodo injetor através da equação (1.10). Assim, a partir do coeficiente angular obtido do ajuste linear das curvas da figura 3.7, a altura de barreira ( $\varphi$ ) entre cada copolímero e o eletrodo de PEDOT-PSS é determinada conforme a seguinte equação:

$$\ln\left(\frac{J}{F^2}\right) = -\left(\frac{4\sqrt{2m^*}(q\varphi)^{3/2}}{3q\hbar}\right)\frac{1}{F} \quad (3.1)$$



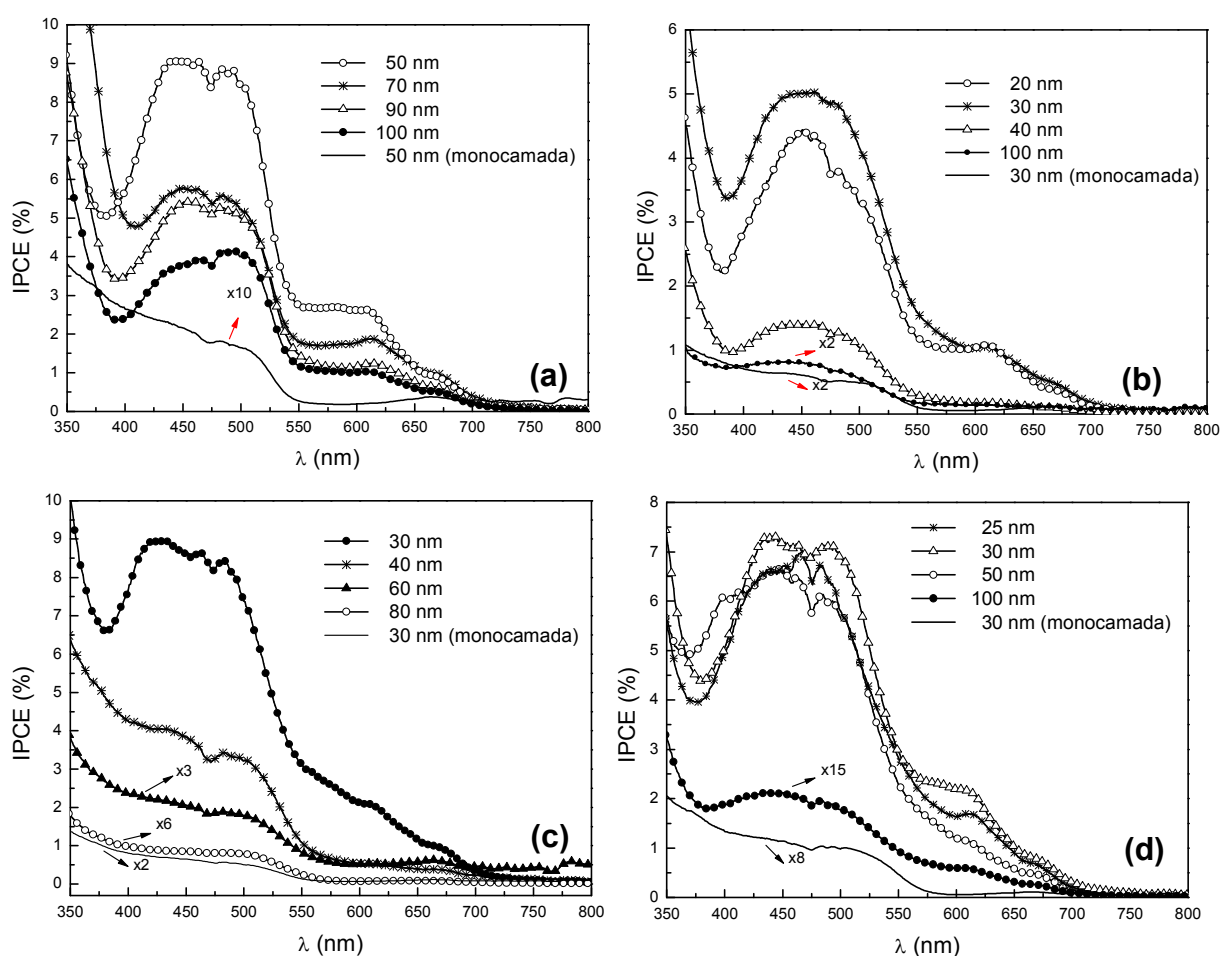
**Figura 3.7** – Curvas logaritmo de  $J/F^2$  em função de  $1/F$  para os dispositivos no escuro, com tensão aplicada direta: (a) PFT, (b) PFT-PT1, (c) PFT-PT2 e (d) PFT-PT3. As espessuras dos filmes de copolímero são: (a) 70 nm, (b) 20 nm, (c) 30 nm e (d) 20 nm. A linha contínua representa o ajuste linear para a região de alto campo.

Os valores calculados para as alturas de barreira para os copolímeros PFT, PFT-PT1, PFT-PT2 e PFT-PT3 são respectivamente: 0,19 eV, 0,29 eV, 0,41eV e 0,37 eV. Conforme mostra a figura 3.2, os valores de altura de barreira calculados para os copolímeros PFT-PT2 e PFT-PT3 estão de acordo com a diferença entre o nível HOMO de cada copolímero e a função trabalho do eletrodo de PEDOT-PSS.

A mesma análise das  $J \times V$  no escuro foi realizada para outros dispositivos em monocamada com diferentes espessuras para cada copolímero. Essas espessuras são as mesmas que estão apresentadas na tabela 2.3. Os valores de altura de barreira encontrados para o copolímero PFT são em torno de 0,19 eV; para o PFT-PT1 em torno de 0,29 eV; para o PFT-PT2 os valores encontrados variam de 0,14 eV a 0,41 eV e para o copolímero PFT-PT3 variam de 0,10 eV até 0,37 eV.

### 3.3 Sistema bicamada: FTO/PEDOT-PSS/copolímero/C<sub>60</sub>/Al

Nos dispositivos baseados na bicamada dos filmes de copolímeros com filme de moléculas de C<sub>60</sub>, investigou-se a influência da espessura dos filmes de copolímeros no desempenho dos dispositivos. A espessura da camada de C<sub>60</sub> foi mantida constante em 30 nm. A figura 3.8 apresenta os resultados de IPCE para cada um dos copolímeros e suas respectivas espessuras.



**Figura 3.8** – Resultados de eficiência quântica externa (IPCE) para os dispositivos bicamada com diferentes espessuras para cada copolímero: (a) PFT, (b) PFT-PT1, (c) PFT-PT2 e (d) PFT-PT3. Em todos os dispositivos, a espessura da camada de C<sub>60</sub> é de 30 nm. Nos casos em que a espessura do copolímero é maior, os valores de IPCE foram multiplicados por um determinado número para facilitar a comparação e visualização das curvas. Os resultados obtidos para o sistema monocamada extraídos da figura 3.4 foram incluídos nos gráficos para fins de comparação.

Os espectros dinâmicos dos dispositivos feitos com o copolímero PFT estão apresentados na figura 3.8 (a). Observa-se que a eficiência de foto-conversão diminui com o aumento da espessura. Sob iluminação correspondente a 450 nm, por exemplo, os valores de IPCE para as espessuras de 50 nm, 70 nm, 90 nm e 100 nm são respectivamente 9,07%, 5,78%, 5,39%, e 3,82%. Camadas mais espessas dificultam o transporte de cargas livres, uma vez que o “caminho” que a carga livre, neste caso, buraco, deve percorrer até chegar ao eletrodo de FTO/PEDOT-PSS é maior. Durante este processo, pode ocorrer recombinação de cargas geradas pela absorção do copolímero ao longo da camada ativa devido ao baixo comprimento de difusão do éxciton. Esse processo é conhecido como efeito de filtro [29].

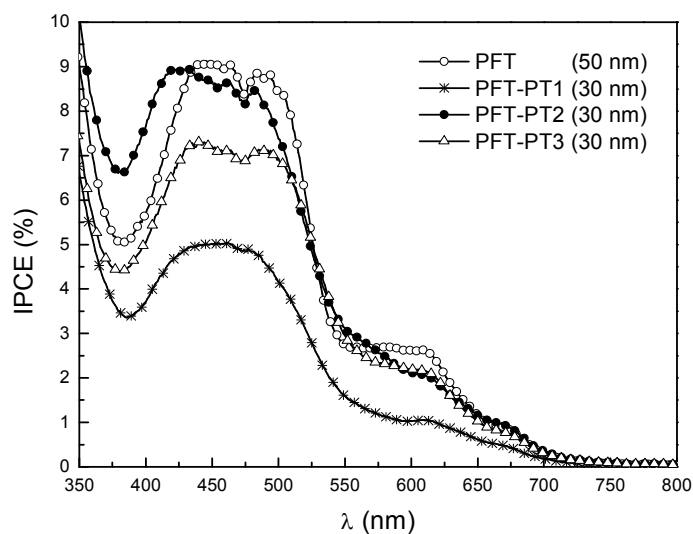
O decréscimo na eficiência de foto-conversão com o aumento da espessura também é observado para o copolímero PFT-PT2 (figura 3.8(c)). Os valores de IPCE sob iluminação de 450 nm obtidos para as espessuras de 30 nm, 40 nm, 60 nm e 80 nm são, respectivamente, 8,66%, 3,83%, 0,68% e 0,14%.

No caso dos dispositivos feitos com os copolímeros PFT-PT1 e PFT-PT3 observa-se uma inversão em eficiência quântica externa em relação à espessura. Para o copolímero PFT-PT1, em 450 nm, o valor de IPCE para a espessura igual a 20 nm é de 4,43% e para a espessura igual a 30 nm é de 5,01%. Para maiores valores de espessuras, há o decréscimo da eficiência quântica externa e observa-se que para o caso em que a camada ativa é a mais espessa, em torno de 100 nm, o dispositivo apresenta eficiência muito próxima da eficiência obtida para o dispositivo monocamada, em torno de 0,4 %.

Para o copolímero PFT-PT3, o valor de IPCE obtido para a espessura igual a 25 nm é de 6,71% e para a espessura igual a 30 nm, 7,20%. Observa-se que as eficiências para espessura de 25 nm e 50 nm são muito próximas. No caso da espessura em torno de 100 nm, o valor de eficiência encontrado também é muito próximo do valor para o dispositivo monocamada (0,14%).

Na figura 3.9 são apresentados os melhores resultados de eficiência quântica externa para cada um dos copolímeros. O copolímero PFT-PT2 apresenta maior valor de IPCE quando comparado aos copolímeros PFT-PT1 e PFT-PT3. Observa-se que para todos os materiais, a eficiência de foto conversão é muito maior quando comparada à eficiência obtida para os dispositivos monocamada feitos com a mesma espessura da camada ativa. Para o copolímero PFT-PT2, por exemplo, foi obtido um aumento de 27 vezes em eficiência em relação ao IPCE obtido para o dispositivo

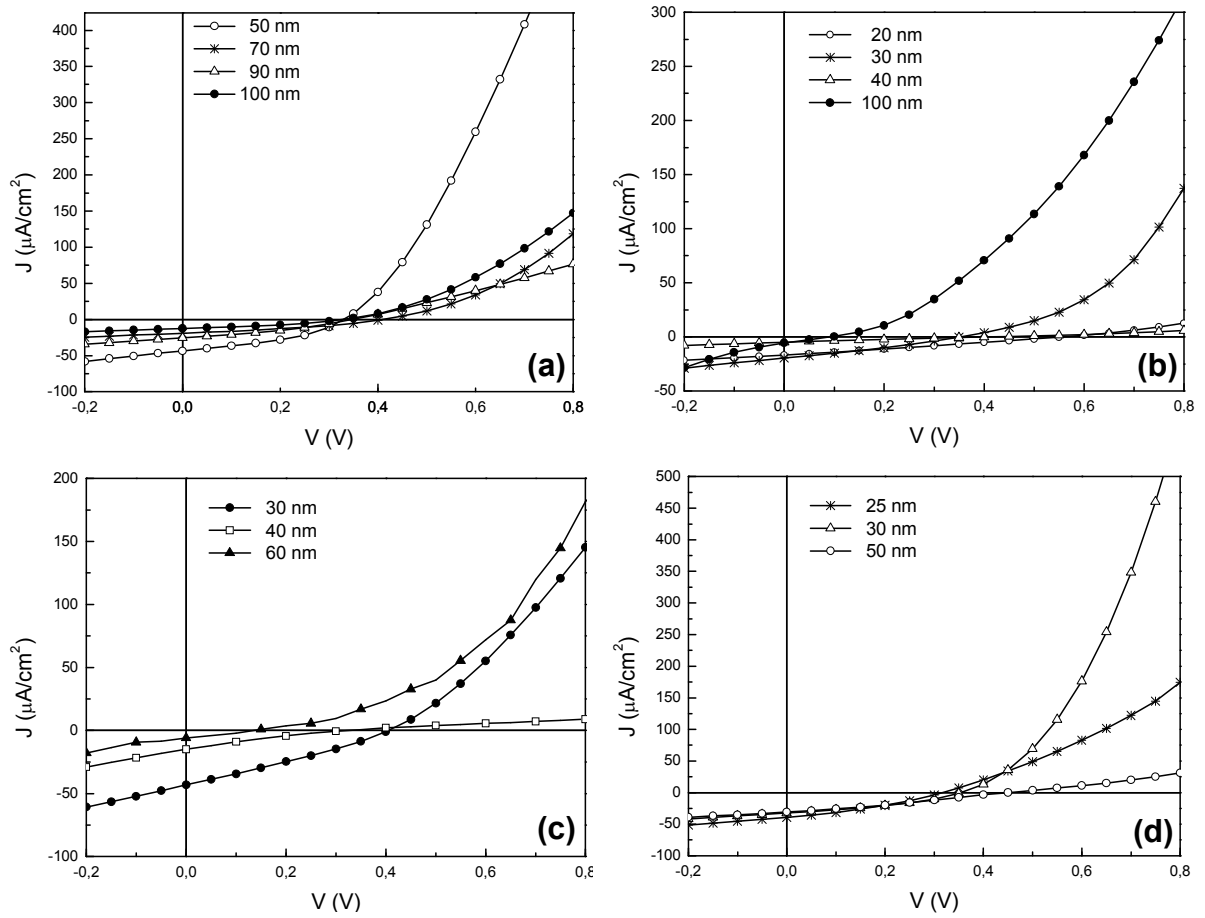
monocamada. Este aumento demonstra que a utilização da camada do fulereno  $C_{60}$  sobre o copolímero cria uma eficiente interface de dissociação de éxcitons.



**Figura 3.9** – Resultados de eficiência quântica externa (IPCE) para dispositivos bicamada comparando os melhores valores obtidos para cada copolímero.

Na figura 3.10 são apresentadas as curvas características  $J \times V$  sob iluminação de 450 nm para cada um dos copolímeros e suas respectivas espessuras. Na tabela 3.3 podem ser vistos os parâmetros fotovoltaicos  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  e FF para cada um dos copolímeros. Porém, no caso dos copolímeros PFT-PT2 e PFT-PT3, não foi possível obter esses parâmetros para maiores espessuras pois as curvas  $J \times V$  apresentaram comportamento totalmente linear, o que caracteriza curto circuito. Os filmes neste caso foram depositados por gotejamento de solução, processo que muitas vezes origina filmes pouco homogêneos e portanto, as propriedades elétricas dos dispositivos podem ser prejudicadas pela morfologia.

Para os três copolímeros com unidades de fenileno-tiofeno, os melhores valores de  $J_{sc}$  e FF foram obtidos para a espessura da camada ativa igual a 30 nm e no caso do copolímero PFT, os melhores resultados foram obtidos para a espessura igual a 50 nm.

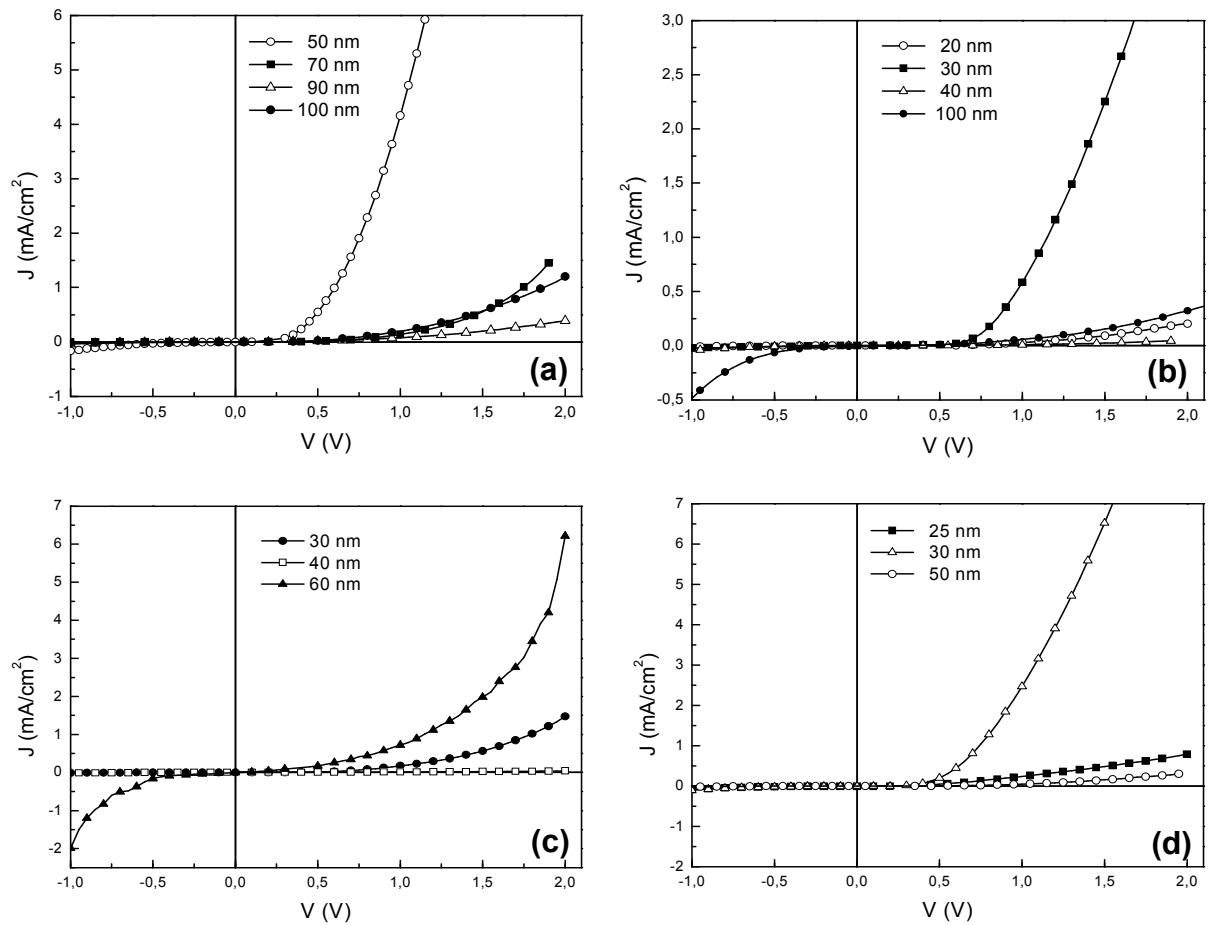


**Figura 3.10** – Curvas características  $J \times V$  sob iluminação monocromática de 450 nm para os dispositivos em diferentes espessuras dos copolímeros: (a) PFT, (b) PFT-PT1, (c) PFT-PT2 e (d) PFT-PT3.

**Tabela 3.3** – Relação dos parâmetros fotovoltaicos  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  e  $FF$  para os dispositivos bicamada feitos com o copolímeros PFT, PFT-PT1, PFT-PT2 e PFT-PT3 em diferentes espessuras.

<b>Copolímero</b>	<b><math>J_{sc}</math> (<math>\mu A/cm^2</math>)</b>	<b><math>V_{oc}</math> (V)</b>	<b><math>FF</math> (%)</b>
<b>PFT</b>			
$L_1 = 50nm$	43,67	0,35	37
$L_2 = 70nm$	19,12	0,40	35
$L_3 = 90nm$	25,43	0,35	34
$L_4 = 100nm$	12,53	0,35	33
<b>PFT-PT1</b>			
$L_1 = 20nm$	16,74	0,55	26
$L_2 = 30nm$	19,53	0,35	29
$L_3 = 40nm$	4,85	0,40	24
$L_4 = 100nm$	5,60	0,10	22
<b>PFT-PT2</b>			
$L_1 = 30nm$	43,17	0,40	29
$L_2 = 40nm$	14,97	0,30	22
$L_3 = 60nm$	5,79	0,15	17
$L_4 = 80nm$	-----	-----	-----
<b>PFT-PT3</b>			
$L_1 = 25nm$	39,38	0,30	34
$L_2 = 30nm$	32,44	0,35	36
$L_3 = 50nm$	30,88	0,45	29
$L_4 = 100nm$	-----	-----	-----

A partir da análise das curvas  $J \times V$  no escuro, testou-se o modelo de injeção de portadores de cargas reportado por M. Koehler et al [53]. Conforme discutido no capítulo 1, o modelo teórico foi desenvolvido para estudar as propriedades de transporte em dispositivos bicamada baseados no polímero PEOPT e moléculas de  $C_{60}$ . A figura 3.11 apresenta as curvas características  $J \times V$  no escuro para os mesmos dispositivos apresentados na figura 3.10.

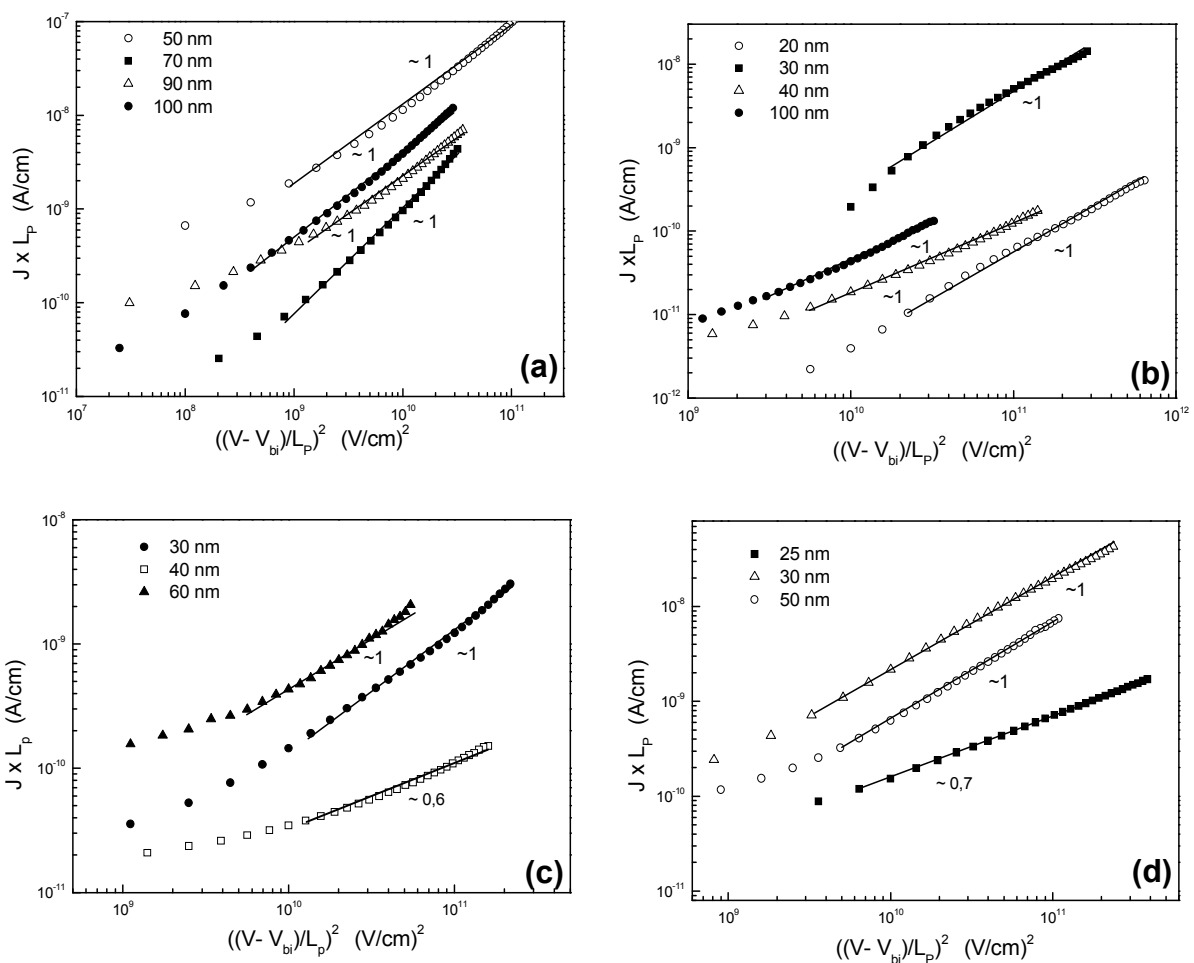


**Figura 3.11** – Curvas características  $J \times V$  na ausência de luz para os dispositivos bicamada com espessura do  $C_{60}$  constante (30 nm) e diferentes espessuras dos filmes de copolímeros: (a) PFT, (b) PFT-PT1, (c) PFT-PT2 e (d) PFT-PT3.

Para testar o modelo elétrico reportado em [53], a figura 3.12 apresenta os dados experimentais extraídos das curvas  $J \times V$  no escuro dos dispositivos bicamada na forma de densidade de corrente multiplicada pela espessura da camada de copolímero ( $L_p$ ) em função do quadrado da tensão ( $V-V_{bi}$ ) dividido pela espessura  $L_p$ .

Os gráficos são apresentados nesta maneira porque de acordo com a equação (1.24), é possível verificar se a dependência de  $J$  em função de  $V$  satisfaz a lei de Mott-Gurney. Para tanto, o gráfico deve estar em escala log-log e o ajuste linear da curva deve ter coeficiente angular igual a 1, pois a quantidade  $J \times L_{p(n)}$  é linearmente dependente da quantidade  $[(V-V_{bi})/L_{p(n)}]^2$ .

Observa-se que para todas as curvas apresentadas nos gráficos referentes aos copolímeros PFT e PFT-PT1, o coeficiente angular é igual a 1, o que caracteriza a lei de Mott-Gurney. Nos casos dos copolímeros PFT-PT2 e PFT-PT3, para as espessuras de 40 nm e de 25 nm, respectivamente, o coeficiente angular obtido é diferente de 1.

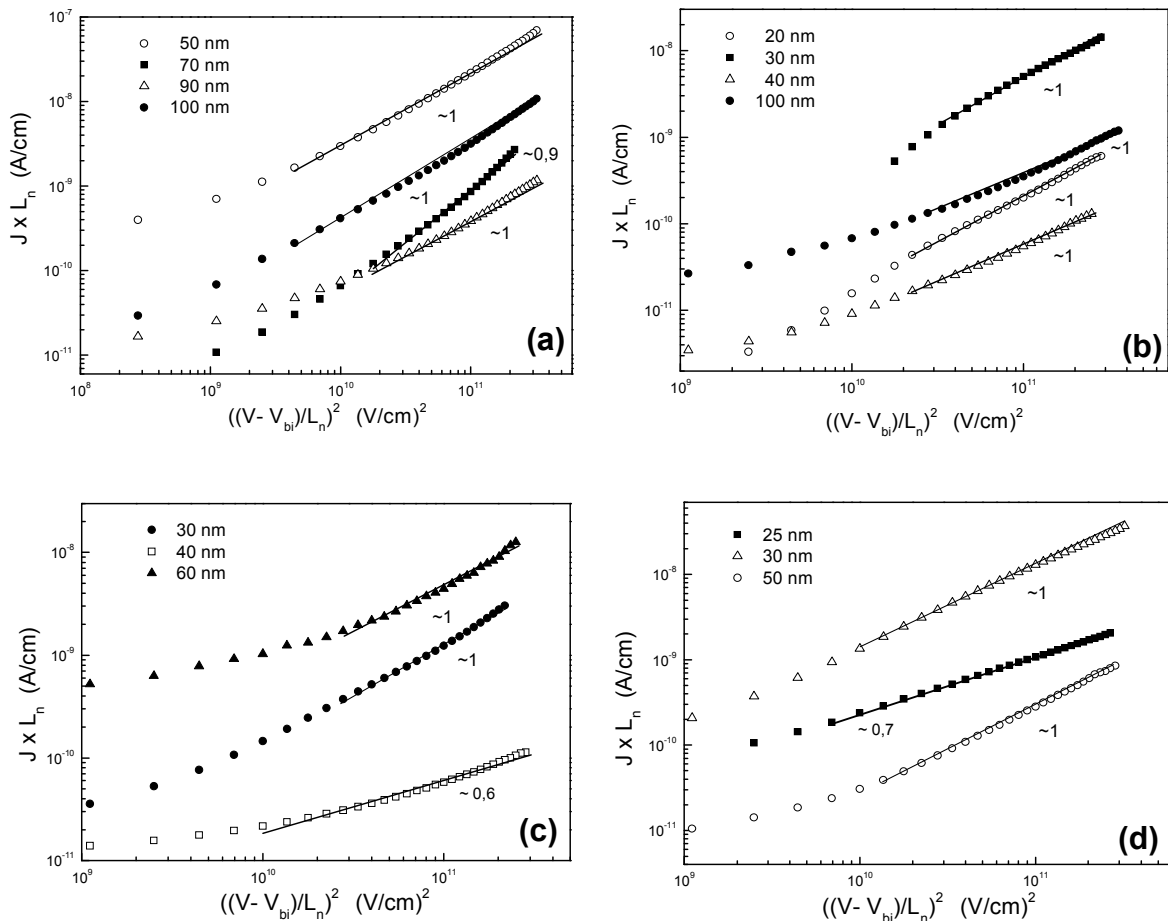


**Figura 3.12** – Gráficos em escala log-log da densidade de corrente multiplicada pela espessura  $L_p$  do copolímero em função do quadrado da tensão aplicada dividida por  $L_p$  para diferentes valores de espessuras dos copolímeros: (a) PFT, (b) PFT-PT1, (c) PFT-PT2 e (d) PFT-PT3.

A partir dos dados apresentados na figura 3.12, para os casos em que o coeficiente angular é igual a 1, verifica-se que o transporte de carga dos dispositivos para os quatro copolímeros sob tensão direta aplicada pode ser descrito pelo modelo teórico reportado em [53]. As curvas da figura 3.12 são ajustadas conforme a equação (3.1).

$$J \times L_p = \frac{9}{8} \epsilon_p \mu_{p(eff)} \frac{(V - V_{bi})^2}{L_p^2} \quad (3.1)$$

Na figura 3.13 são apresentados os mesmos dados experimentais da figura 3.12, porém, com a densidade de corrente e a tensão aplicada respectivamente multiplicada e dividida pela espessura da camada de C<sub>60</sub> (L<sub>n</sub>).



**Figura 3.13** – Gráficos em escala log-log da densidade de corrente multiplicada pela espessura L<sub>n</sub> (30 nm) da camada de C<sub>60</sub> em função do quadrado da tensão aplicada dividida por L<sub>n</sub> para diferentes valores de espessuras dos copolímeros: (a) PFT, (b) PFT-PT1, (c) PFT-PT2 e (d) PFT-PT3.

Da mesma forma como para os dados da figura 3.12, nos casos em que o coeficiente angular é igual a 1, as curvas da figura 3.13 são ajustadas conforme a equação (3.2).

$$J \times L_n = \frac{9}{8} \varepsilon_n \mu_{n(eff)} \frac{(V - V_{bi})^2}{L_n^2} \quad (3.2)$$

A partir das equações (3.1) e (3.2) e dos ajustes lineares das curvas das figuras 3.12 e 3.13 é possível determinar os valores das mobilidades efetivas dos portadores de cargas positivas, na camada dos copolímeros ( $\mu_{p(eff)}$ ), e mobilidades efetivas dos portadores de cargas negativas, na camada de  $C_{60}$  ( $\mu_{n(eff)}$ ). Estes valores para os copolímeros PFT, PFT-PT1, PFT-PT2 e PFT-PT3 e suas respectivas espessuras são apresentados na tabela 3.4.

**Tabela 3.4** – Valores das mobilidades efetivas dos portadores de cargas positivas ( $\mu_{p(eff)}$ ) e negativas ( $\mu_{n(eff)}$ ) para cada um dos copolímeros e suas respectivas variações de espessuras. Para todos os casos a camada de  $C_{60}$  tem espessura constante de 30 nm.

<b>Copolímero</b>	$\mu_{p(eff)}$ ( $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ )	$\mu_{n(eff)}$ ( $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ )
<b>PFT</b>		
$L_{p1} = 50\text{nm}$	6,98	4,52
$L_{p2} = 70\text{nm}$	0,48	0,17
$L_{p3} = 90\text{nm}$	4,54	1,98
$L_{p4} = 100\text{nm}$	3,51	1,29
<b>PFT-PT1</b>		
$L_{p1} = 20\text{nm}$	0,35	0,54
$L_{p2} = 30\text{nm}$	0,89	0,89
$L_{p3} = 40\text{nm}$	1,46	1,15
$L_{p4} = 100\text{nm}$	5,12	1,69
<b>PFT-PT2</b>		
$L_{p1} = 30\text{nm}$	0,83	0,83
$L_{p3} = 60\text{nm}$	4,61	2,01
<b>PFT-PT3</b>		
$L_{p2} = 30\text{nm}$	6,01	6,01
$L_{p3} = 50\text{nm}$	0,89	0,56

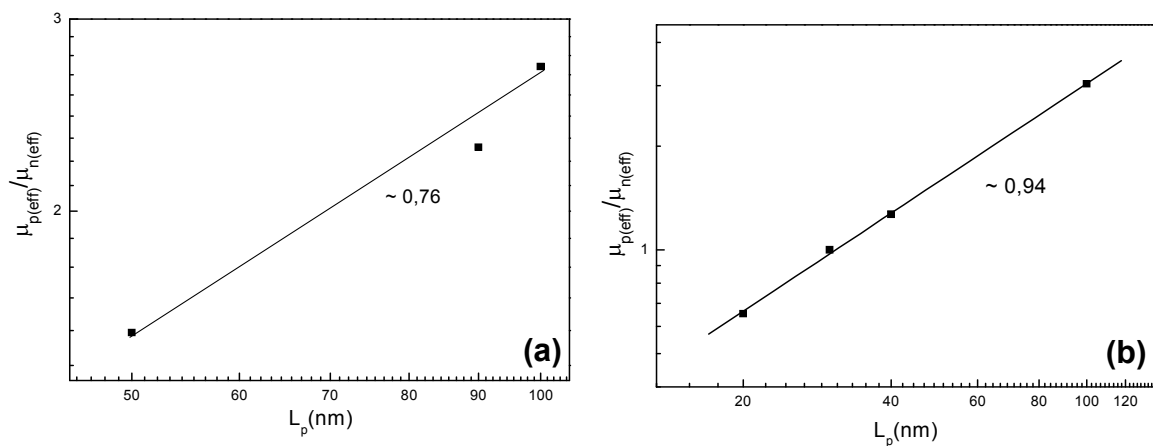
Na figura 3.14 são apresentadas a razão das mobilidades efetivas de buracos e elétrons nas camadas de copolímeros e nas camadas de  $C_{60}$  para os dispositivos feitos com os copolímeros PFT e PFT-PT1 em função da espessura dos copolímeros. No caso dos copolímeros PFT e PFT-PT2 só foi possível estimar os valores de mobilidades para duas espessuras, portanto não há dados suficientes para apresentar o mesmo gráfico.

De acordo com o modelo, a razão das mobilidades efetivas é independente das mobilidades intrínsecas de buracos nas camadas dos copolímeros ou de elétrons, na camada de  $C_{60}$ . Essa razão é dada pela equação (1.28).

$$\frac{\mu_{n,eff}}{\mu_{p,eff}} = \frac{\epsilon_p L_n^3}{\epsilon_n L_p^3}. \quad (1.28)$$

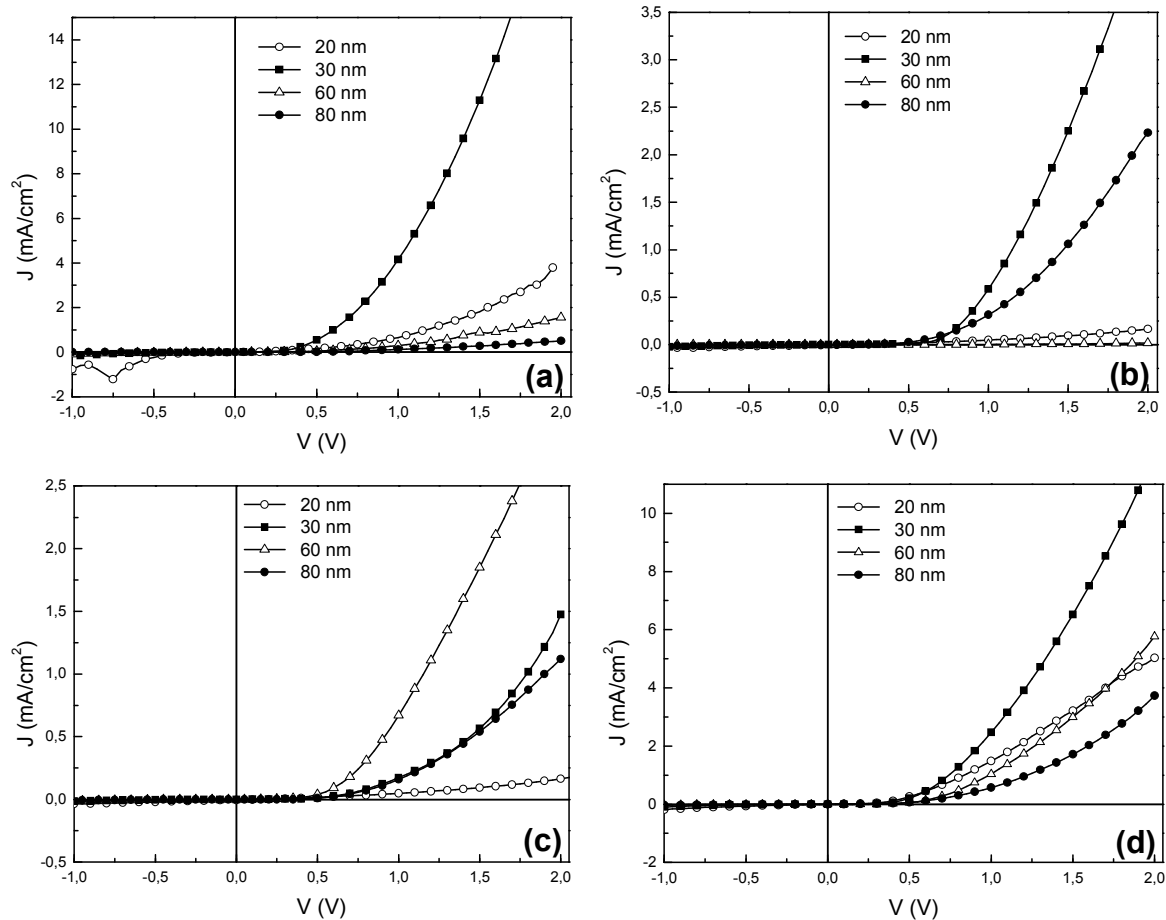
Conforme a equação acima, o coeficiente angular do ajuste linear dos pontos apresentados na figura 3.14 deve ser igual a 3. Porém, para os copolímeros PFT e PFT-PT1, o coeficiente angular é aproximadamente igual a 1, o que indica que a razão das mobilidades depende linearmente em função da espessura da camada polimérica e não cubicamente, como era esperado.

No trabalho reportado em [53], a camada com espessura constante é a camada de polímero e varia-se a espessura da camada de C<sub>60</sub>. Por essa razão, decidiu-se testar o mesmo modelo para dispositivos em que a camada dos copolímeros foi mantida constante e variou-se a espessura da camada de C<sub>60</sub>.



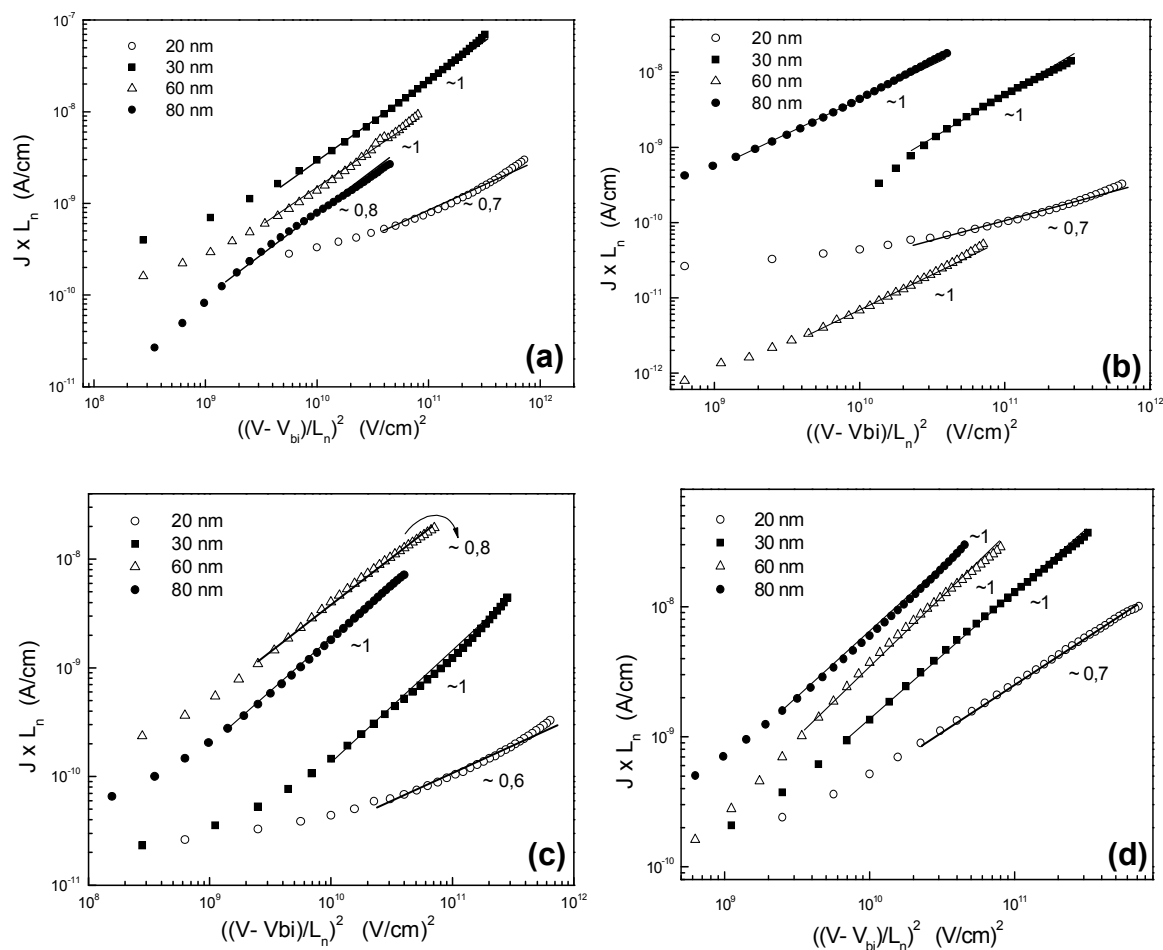
**Figura 3.14** – Razão experimental entre as mobilidades efetivas de buracos e elétrons nas camadas de copolímeros e na camada de C<sub>60</sub> para os diferentes valores de espessura do copolímero: (a) PFT e (b) PFT-PT1. A linha contínua representa o coeficiente angular do ajuste linear dos pontos.

A seguir serão apresentados os resultados dos dispositivos bicamada nos quais a espessura de cada copolímero foi mantida constante (30 nm para PFT-PT1, PFT-PT2 e PFT-PT3; 50 nm para o PFT) e variou-se a espessura da camada de C<sub>60</sub>: 20 nm, 30 nm, 60 nm e 80 nm. A figura 3.15 apresenta as curvas características J x V na ausência de iluminação para cada um dos dispositivos.



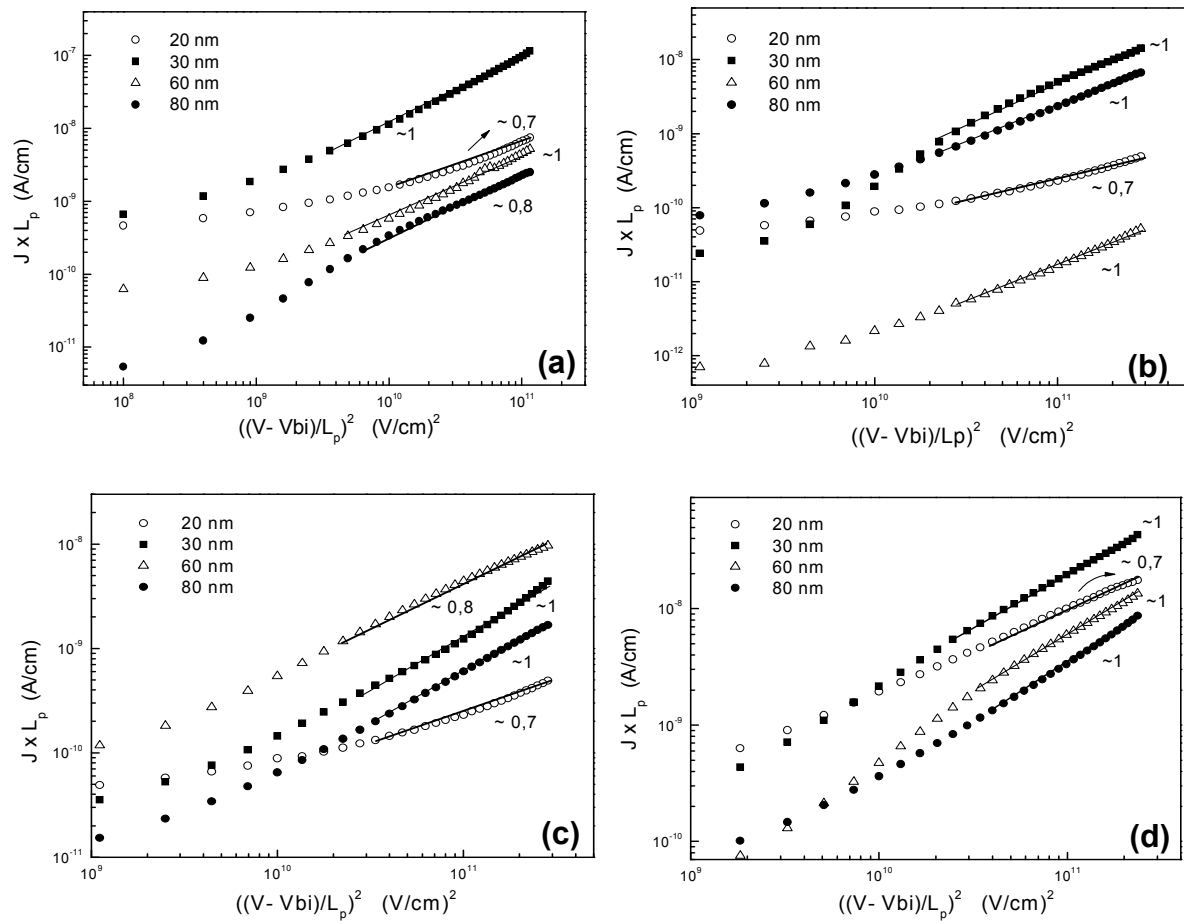
**Figura 3.15** – Curvas características  $J \times V$  na ausência de iluminação para os dispositivos bicamada com espessura constante para cada copolímero: (a) PFT (50 nm), (b) PFT-PT1(30 nm), (c) PFT-PT2 (30 nm) e (d) PFT-PT3 (30 nm). Espessuras das camadas de  $C_{60}$ : 20 nm, 30 nm, 60 nm e 80 nm.

Da mesma forma como foi feito no caso em que espessura da camada polimérica foi variada, na figura 3.16 são apresentados os dados experimentais extraídos das curvas  $J \times V$  da figura 3.15 na forma de densidade de corrente multiplicada pela espessura da camada de  $C_{60}$  ( $L_n$ ) em função do quadrado da tensão ( $V-V_{bi}$ ) dividido pela espessura  $L_n$ . Nos casos em que o coeficiente angular é igual a 1, as curvas da figura 3.16 também são ajustadas conforme a equação (3.2).



**Figura 3.16** – Gráficos em escala log-log da densidade de corrente multiplicada pela espessuras  $L_n$  da camada de  $C_{60}$  em função do quadrado da tensão aplicada dividida por  $L_n$  para diferentes valores de espessuras do  $C_{60}$ : 20 nm, 30 nm, 60 nm e 80 nm. As espessuras dos copolímeros foram mantidas constantes: (a) PFT (50 nm), (b) PFT-PT1 (30 nm), (c) PFT-PT2 (30 nm) e (d) PFT-PT3 (30 nm). As linhas contínuas representam os ajustes lineares com coeficientes angulares diferentes de 1.

Da mesma forma como foram tratados os dados referentes aos dispositivos em bicamada variando as espessuras dos copolímeros, na figura 3.17 são apresentados os mesmos dados experimentais da figura 3.16, porém, com a densidade de corrente e a tensão aplicada respectivamente multiplicada e dividida pelas espessuras dos copolímeros ( $L_p$ ). Nos casos em que o coeficiente angular é igual a 1, as curvas da figura 3.17 são ajustadas conforme a equação 3.1 e é possível determinar os valores das mobilidades efetivas dos portadores de cargas positivas, na camada dos copolímeros ( $\mu_{p(eff)}$ ), e mobilidades efetivas dos portadores de cargas negativas, na camada de  $C_{60}$  ( $\mu_{n(eff)}$ ), conforme mostra a tabela 3.5.

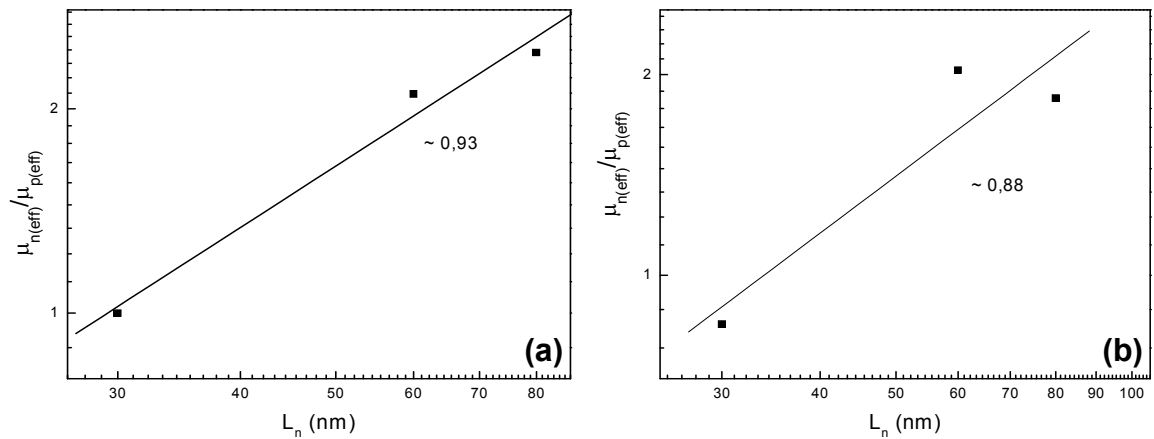


**Figura 3.17** - Gráficos em escala log-log da densidade de corrente multiplicada pelas espessuras  $L_p$  da de cada copolímero em função do quadrado da tensão aplicada dividida por  $L_p$  para diferentes valores de espessuras do  $C_{60}$ : 20 nm, 30 nm, 60 nm e 80 nm. As espessuras dos copolímeros foram mantidas constantes: (a) PFT (50 nm), (b) PFT-PT1 (30 nm), (c) PFT-PT2 (30 nm) e (d) PFT-PT3 (30 nm). As linhas contínuas representam os ajustes lineares com coeficientes angulares diferentes de 1.

**Tabela 3.5** – Valores das mobilidades efetivas dos portadores de cargas positivas ( $\mu_{p(eff)}$ ) e negativas ( $\mu_{n(eff)}$ ) para cada um dos dispositivos com diferentes espessuras da camada de C<sub>60</sub>. Neste caso, as espessuras dos copolímeros foram mantidas constantes: PFT (50 nm), PFT-PT1 (30 nm), PFT-PT2 (30 nm) e PFT-PT3 (30 nm).

<b>Copolímero</b>	$\mu_{p(eff)}$ ( $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ )	$\mu_{n(eff)}$ ( $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ )
<b>PFT</b>		
$L_{n2} = 30\text{nm}$	6,98	4,52
$L_{n3} = 60\text{nm}$	3,96	4,62
<b>PFT-PT1</b>		
$L_{n2} = 30\text{nm}$	0,89	0,89
$L_{n3} = 60\text{nm}$	0,29	0,61
$L_{n4} = 80\text{nm}$	1,47	3,56
<b>PFT-PT2</b>		
$L_{n2} = 30\text{nm}$	0,83	0,83
$L_{n4} = 80\text{nm}$	1,21	2,91
<b>PFT-PT3</b>		
$L_{n2} = 30\text{nm}$	6,01	6,01
$L_{n3} = 60\text{nm}$	1,99	4,04
$L_{n4} = 80\text{nm}$	1,65	3,32

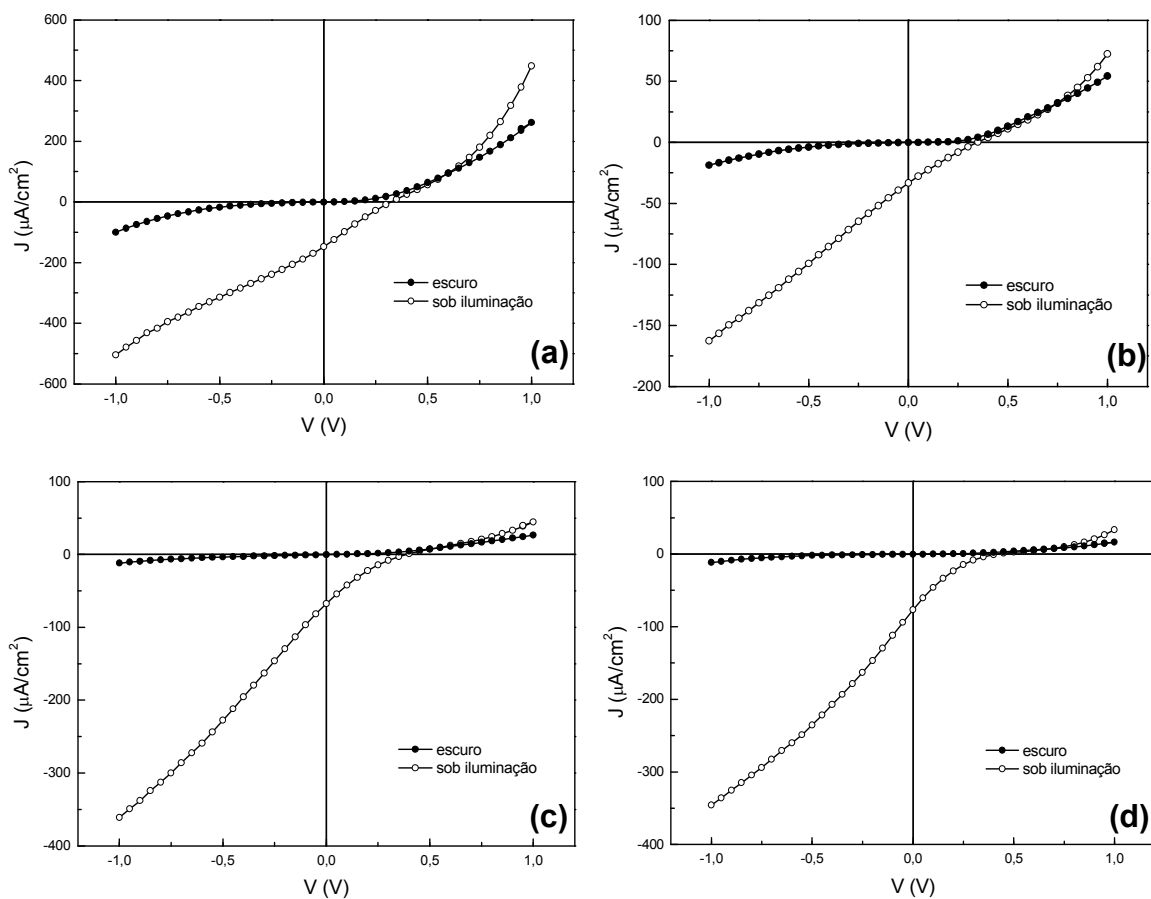
A figura 3.18 apresenta a razão experimental entre as mobilidades efetivas de elétrons e buracos nas camadas de C<sub>60</sub> e de copolímeros para diferentes valores de espessuras do C<sub>60</sub>. Da mesma forma como foi observado na figura 3.14, os coeficientes angulares diferem de 3, indicando que a razão das mobilidades depende linearmente com a espessura da camada de C<sub>60</sub>.



**Figura 3.18** – Razão experimental entre as mobilidades efetivas de elétrons e buracos nas camadas de de  $C_{60}$  e de copolímeros para os diferentes valores de espessura do  $C_{60}$ : (a) PFT-PT1 e (b) PFT-PT3. A linha contínua representa o coeficiente angular do ajuste linear dos pontos.

### Curvas características J x V sob simulador solar

Os dispositivos bicamada que apresentaram os melhores resultados de IPCE,  $J_{sc}$  e FF apresentados anteriormente foram submetidos a medidas elétricas sob iluminação com intensidade correspondente a  $I = 15 \text{ mW/cm}^2$ . As curvas características J x V para cada copolímero são apresentadas na figura 3.19 e os valores de  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF e eficiência de conversão de potência podem ser vistos na tabela 3.6.



**Figura 3.19** – Curvas características  $J \times V$  sob iluminação com intensidade igual a  $15 \text{ mW/cm}^2$  para os dispositivos em bicamada, com espessura do  $\text{C}_{60}$  igual a  $30 \text{ nm}$ : (a) PFT ( $50 \text{ nm}$ ), (b) PFT-PT1 ( $30 \text{ nm}$ ), (c) PFT-PT2 ( $30 \text{ nm}$ ) e (d) PFT-PT3 ( $30 \text{ nm}$ ).

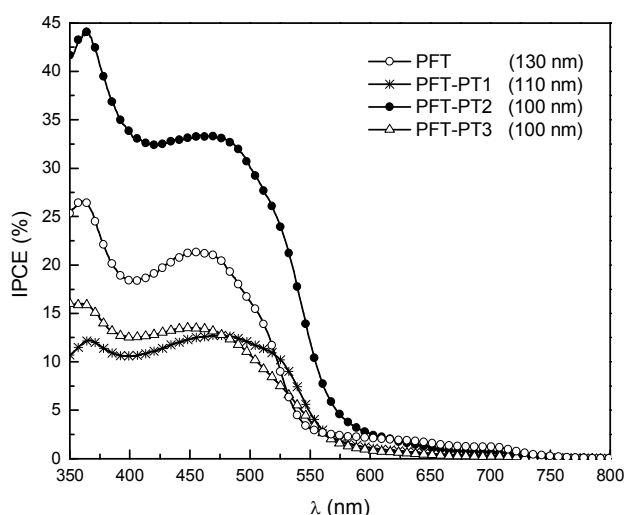
**Tabela 3.6** – Relação dos parâmetros fotovoltaicos  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF e  $\eta$  para os dispositivos bicamada.

<b>Copolímero</b>	<b><math>J_{sc}</math> (<math>\mu\text{A/cm}^2</math>)</b>	<b><math>V_{oc}</math> (V)</b>	<b>FF (%)</b>	<b><math>\eta</math> (%)</b>
<b>PFT</b>	147,30	0,35	21	0,064
<b>PFT-PT1</b>	37,62	0,35	22	0,016
<b>PFT-PT2</b>	67,47	0,40	17	0,028
<b>PFT-PT3</b>	76,77	0,40	16	0,030

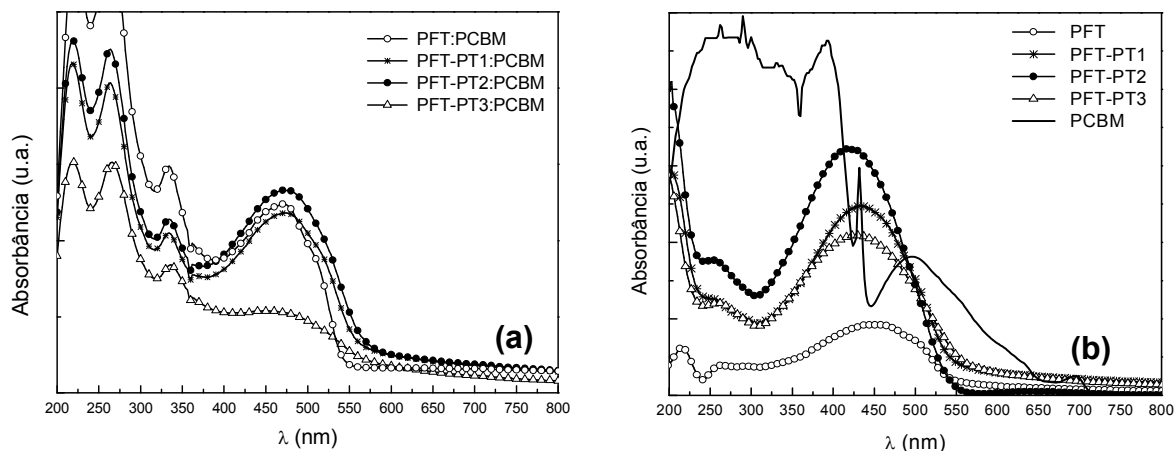
### 3.4 Sistema heterojunção: ITO/ PEDOT-PSS/ copolímero:PCBM/AI

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para os dispositivos baseados na mistura dos copolímeros com a molécula de PCBM. A figura 3.20 apresenta os valores de eficiência quântica externa (IPCE) para os quatro copolímeros em mistura com PCBM na proporção em massa 1:1. A espessura média do filme de PFT é 130 nm, para o filme de PFT-PT1 é de 110 nm e 100 nm para os filmes de PFT-PT2 e PFT-PT3. Como pode ser visto na figura 3.20, sob iluminação de 450 nm, os valores de IPCE para os copolímeros PFT, PFT-PT1, PFT-PT2 e PFT-PT3 são respectivamente 21%, 12%, 33% e 13%. De forma semelhante aos dispositivos em monocamada e bicamada, o copolímero PFT-PT2 demonstra maior eficiência de foto-conversão quando comparado aos copolímeros PFT-PT1 e PFT-PT3.

Na figura 3.21 (a) são apresentados os espectros de absorção dos filmes de mistura dos copolímeros e molécula de PCBM depositados em lâminas de quartzo e preparados da mesma forma que os filmes que compõem os dispositivos. Na figura 3.21 (b) tem-se a comparação dos espectros de absorção dos filmes de copolímeros puros e do espectro de absorção da molécula de PCBM pura. Os formatos das curvas de IPCE estão de acordo com os espectros de absorção. No espectro de absorção da molécula de PCBM observa-se uma contribuição de absorção de luz no intervalo de 500 nm a 600 nm, que também é evidenciada na curva de IPCE.

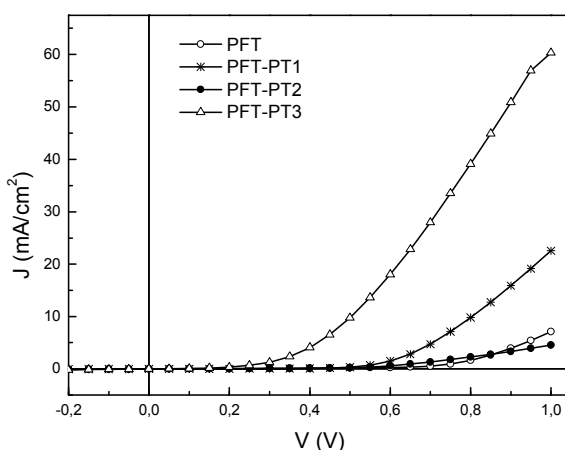


**Figura 3.20** – Resultados de eficiência quântica externa (IPCE) para os dispositivos em heterojunção com moléculas de PCBM para cada copolímero. A proporção copolímero: PCBM em massa é 1:1 e as espessuras médias de cada filme são indicadas na figura.



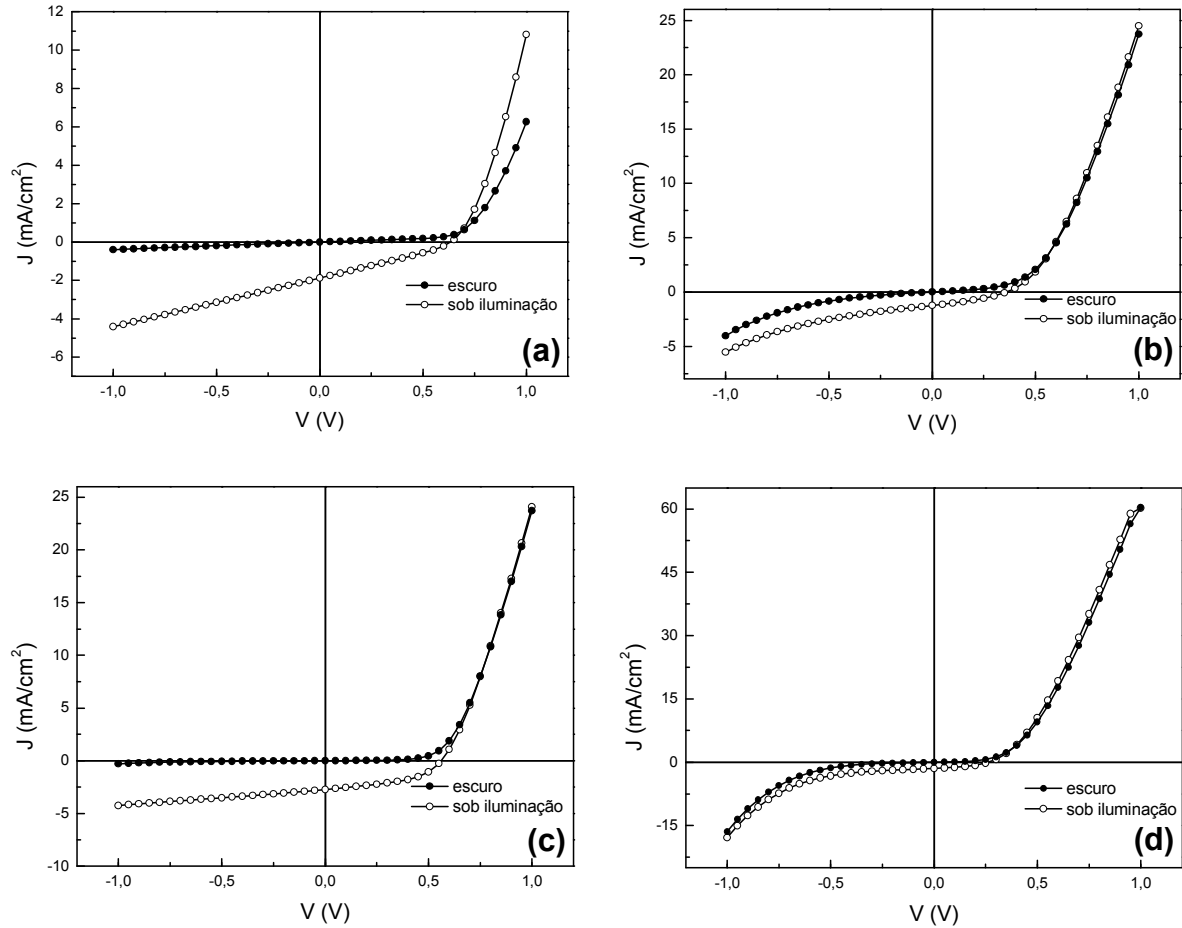
**Figura 3.21** – Espectros de absorção (a) para os filmes de mistura dos copolímeros com a molécula PCBM em proporção em massa 1:1 e espectros de absorção (b) para os filmes de copolímeros puros e solução de PCBM puro em clorobenzeno.

Na figura 3.22 são apresentadas as curvas características  $J \times V$  para cada um dos dispositivos sob iluminação monocromática de 450 nm. Os valores de  $J_{sc}$  para os copolímeros PFT, PFT-PT1, PFT-PT2 e PFT-PT3 são, respectivamente,  $4,86 \mu A/cm^2$ ,  $12,26 \mu A/cm^2$ ,  $19,29 \mu A/cm^2$  e  $4,26 \mu A/cm^2$ . Além dos baixos valores de  $J_{sc}$ , observa-se  $V_{oc}$  nula para os copolímeros PFT e PFT-PT3. No caso dos copolímeros PFT-PT1 e PFT-PT2, os valores de  $V_{oc}$  são baixos, em torno de 0,1V.



**Figura 3.22** – Curvas características  $J \times V$  sob iluminação monocromática de 450 nm para os dispositivos heterojunção dos copolímeros com moléculas de PCBM na proporção em massa 1:1.

Os dispositivos foram submetidos a medidas de  $J \times V$  sob incidência de luz branca com intensidade correspondente a 1 sol ( $I = 100 \text{ mW/cm}^2$ ). Os resultados são apresentados na figura 3.23 e os parâmetros fotovoltaicos  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF e  $\eta$  calculados a partir das curvas  $J \times V$  podem ser vistos na tabela 3.7.



**Figura 3.23** – Curvas características  $J \times V$  sob iluminação com intensidade igual a 1 sol ( $I = 100 \text{ mW/cm}^2$ ): (a) PFT, (b) PFT-PT1, (c) PFT-PT2 e (d) PFT-PT3 .

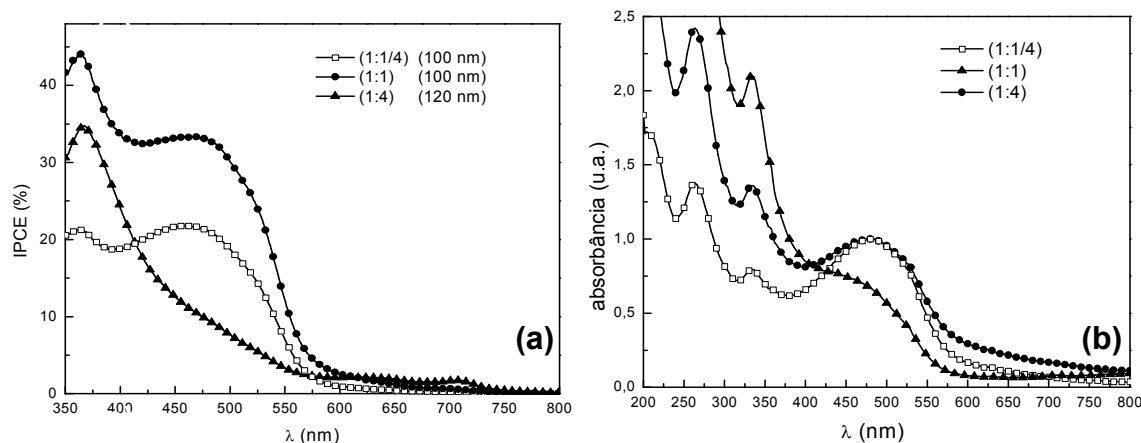
**Tabela 3.7** – Relação dos parâmetros fotovoltaicos  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$  e  $\eta$  para os dispositivos baseados na mistura dos copolímeros com moléculas de PCBM na proporção em massa 1:1 para os copolímeros PFT, PFT-PT1, PFT-PT2 e PFT-PT3.

<b>Copolímero</b>	<b><math>J_{sc}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>V_{oc}</math> (V)</b>	<b><math>FF</math> (%)</b>	<b><math>\eta</math> (%)</b>
<b>PFT</b>	1,87	0,65	41	0,50
<b>PFT-PT1</b>	1,24	0,35	34	0,15
<b>PFT-PT2</b>	2,72	0,55	47	0,70
<b>PFT-PT3</b>	1,45	0,25	41	0,15

Além de apresentar a melhor eficiência de foto-conversão, o dispositivo feito com o copolímero PFT-PT2 também apresenta os melhores resultados em termos de  $J_{sc}$ ,  $FF$  e eficiência de conversão de potência. Esses valores são bastante promissores considerando que foram obtidos sem que fossem realizados experimentos para otimização da espessura e modificações nos eletrodos.

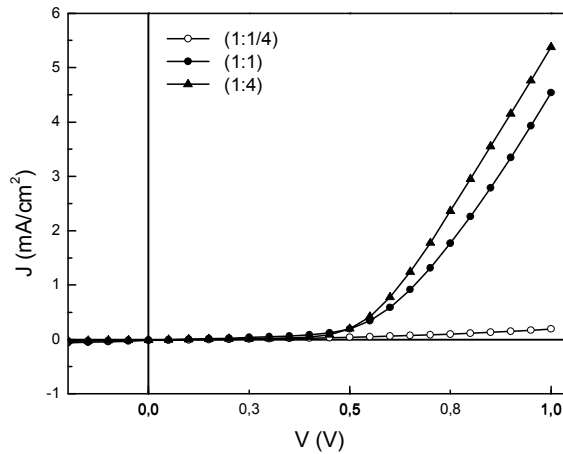
Por essa razão, o copolímero PFT-PT2 foi escolhido para compor a camada ativa de dispositivos em que a proporção em massa do copolímero com a molécula de PCBM foi variada com o objetivo de investigar a influência da quantidade de moléculas de PCBM na performance dos dispositivos.

A figura 3.24 (a) apresenta os resultados de eficiência quântica externa para os dispositivos em heterojunção nos quais as seguintes proporções em massa foram investigadas: 1:¼, 1:1 e 1:4 (PFT-PT2:PCBM). Os valores de IPCE sob iluminação correspondente a 450 nm para as proporções 1:¼, 1:1 e 1:4 são 21%, 33% e 12% respectivamente. A melhor eficiência de foto-conversão foi a do dispositivo em proporção 1:1, indicando que há uma quantidade máxima de moléculas de PCBM que podem ser adicionadas ao copolímero para se obter um aumento na eficiência dos dispositivos.



**Figura 3.24** - Resultados de (a) eficiência quântica externa (IPCE) para os dispositivos em heterojunção com moléculas de PCBM para o copolímero PFT-PT2. A proporção copolímero: PCBM em massa para cada dispositivo é 1:1, 1:¼ e 1:4. As espessuras médias de cada filme são indicadas na figura. Em (b) são apresentados os espectros de absorção para cada um dos filmes dos copolímeros em mistura com moléculas de PCBM.

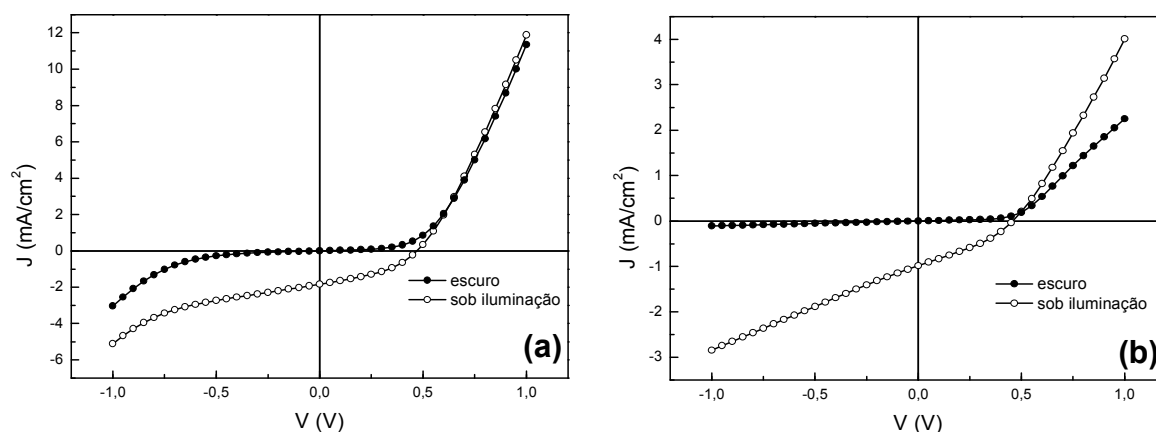
Observa-se que a curva do espectro dinâmico do dispositivo em proporção 1:4 apresenta formato diferente: há a supressão da absorção no intervalo de 425 nm a 550 nm. A figura 3.24 (b) apresenta a absorção dos filmes das misturas do copolímero PFT-PT2 com a molécula de PCBM nas proporções em massa 1:¼, 1:1 e 1:4. Os filmes foram depositados sobre lâminas de quartzo e foram preparados da mesma forma que os filmes que compõem os dispositivos. Os espectros de absorção apresentam o mesmo comportamento evidenciado na figura 3.24 (a): há a supressão da absorção para o filme composto pela proporção 1:4 no intervalo de 425 nm a 550 nm. Isto sugere que a alta concentração de moléculas de PCBM presente no filme acaba suprimindo a absorção do copolímero, cuja intensidade é maior justamente neste intervalo.



**Figura 3.25** – Curvas características  $J \times V$  sob iluminação monocromática de 450 nm para os dispositivos heterojunção do copolímero PFT-PT2 com moléculas de PCBM nas proporções em massa 1:1/4, 1:1 e 1:4.

As curvas características  $J \times V$  sob iluminação monocromática de 450 nm são apresentadas na figura 3.25. Observa-se que a densidade de corrente é mais elevada para maiores concentrações de PCBM na camada ativa. Os valores de  $J_{sc}$  obtidos para os dispositivos nas proporções 1:1/4, 1:1 e 1:4 são  $15,16 \mu A/cm^2$ ,  $19,29 \mu A/cm^2$  e  $7,80 \mu A/cm^2$ , respectivamente. Os valores de  $V_{oc}$  para as proporções 1:1 e 1:4 são de 0,1 V e para a proporção 4:1, 0,2 V.

Na figura 3.26 são apresentadas as curvas características  $J \times V$  sob iluminação de luz branca com intensidade equivalente a 1 sol ( $I = 100 mW/cm^2$ ) para os dispositivos nas proporções (a) 1:1/4 e (b) 1:4. Observa-se na figura 3.26 (b) que o comportamento da curva sob iluminação do dispositivo na proporção 1:4 tende a uma resposta linear de densidade de corrente pela tensão aplicada. Os parâmetros fotovoltaicos  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF e  $\eta$  calculados a partir das curvas  $J \times V$  são apresentados na tabela 3.8.



**Figura 3.26** - Curvas características  $J \times V$  sob iluminação com intensidade igual a 1 sol ( $I = 100 \text{ mW/cm}^2$ ) para os dispositivos baseados em mistura do copolímero PFT-PT2 com moléculas de PCBM nas seguintes proporções: (a) 1:¼ e (b) 1:4.

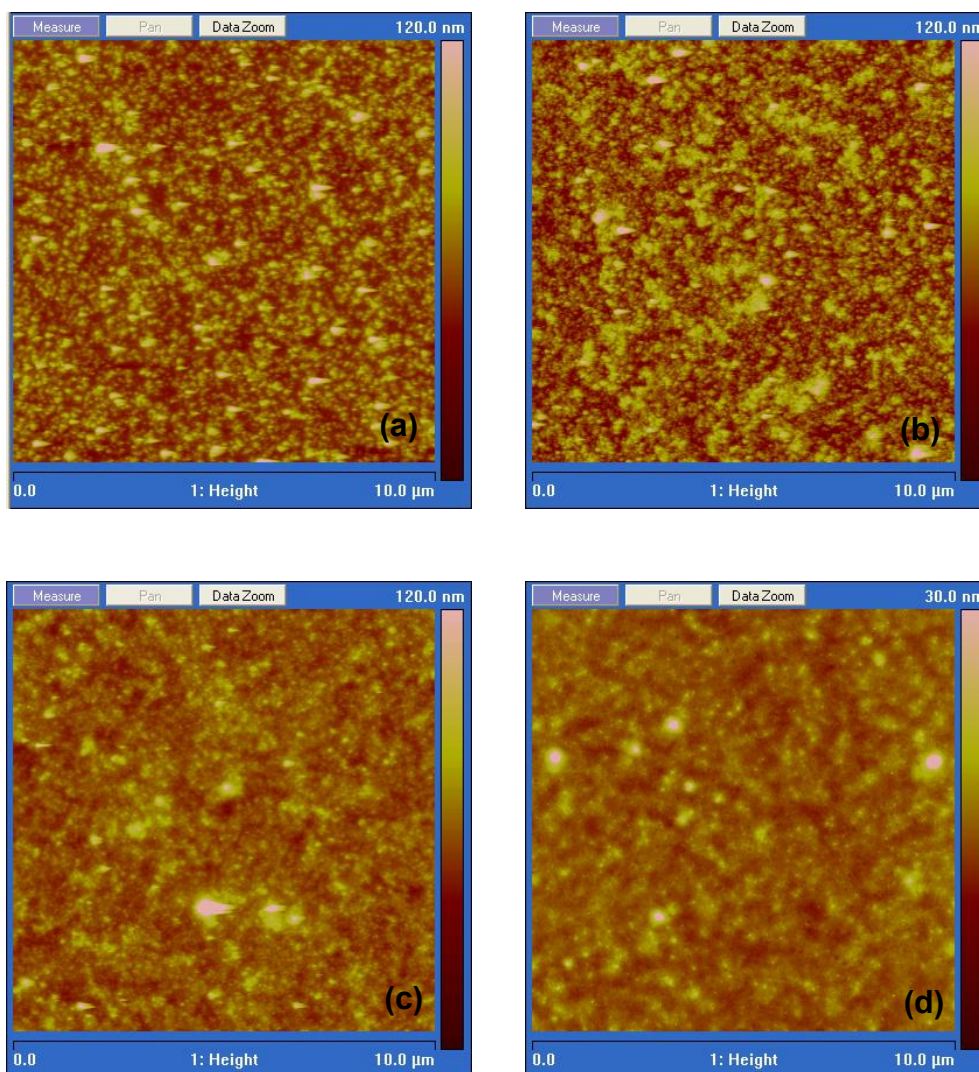
**Tabela 3.8** – Relação dos parâmetros fotovoltaicos  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$  e  $\eta$  para os dispositivos baseados na mistura do copolímero PFT-PT2 com moléculas de PCBM na proporção em massa 1:¼, 1:1 e 1:4.

<b>PFT-PT2:PCBM</b>	<b><math>J_{sc}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>V_{oc}</math> (V)</b>	<b>FF (%)</b>	<b><math>\eta</math> (%)</b>
<b>(1:¼)</b>	1,83	0,45	41	0,33
<b>(1:1)</b>	2,72	0,55	47	0,70
<b>(1:4)</b>	0,98	0,45	33	0,14

Observa-se que os valores de  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$  e  $\eta$  para os dispositivos nas proporções 1:¼ e 1:4 são inferiores quando comparados ao dispositivo na proporção 1:1. A alta quantidade de PCBM presente no dispositivo na proporção 1:4 prejudica as propriedades elétricas do dispositivo, fato que é comprovado pelos valores baixos de  $J_{sc}$  e eficiência de conversão de potência, que é 5 vezes inferior ao dispositivo na proporção 1:1.

A morfologia dos filmes de diferentes proporções do copolímero PFT-PT2 em relação ao PCBM também foi investigada por Microscopia de Força Atômica. A figura 3.27 apresenta as imagens da superfície dos filmes depositados sobre substratos de ITO/PEDOT-PSS: (a) copolímero puro, (b) 1:¼, (c) 1:1 e (d) 1:4. Os parâmetros utilizados na deposição dos filmes são os mesmos utilizados na construção dos dispositivos. A figura 3.27 (a) apresenta morfologia semelhante à figura 3.27 (b). Os valores obtidos de rugosidade média quadrática (RMS) para os filmes de copolímero

puro e nas proporções 1:¼, 1:1 e 1:4 são, respectivamente, 10,2 nm, 11,5 nm, 10,1 nm e 1,76 nm. Nota-se que o filme na proporção 1:4 apresenta rugosidade significativamente menor quando comparado aos outros filmes. Este fato sugere que a alta concentração de moléculas de PCBM na mistura causou uma separação de materiais durante a formação do filme. Como o valor de rugosidade é muito baixo, a imagem 3.27 (d) pode ser a superfície de um filme formado por apenas um dos materiais, o que seria semelhante a uma estrutura bicamada.



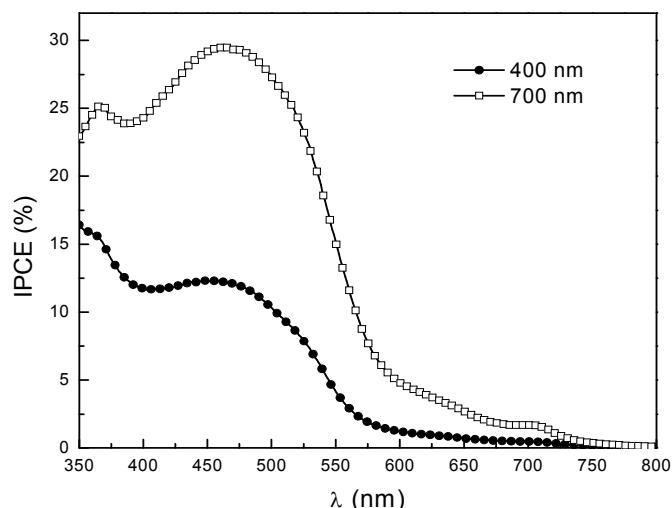
**Figura 3.27** – Morfologia da superfície dos filmes do copolímero PFT-PT2 em mistura com a molécula de PCBM depositados sobre substratos de ITO/PEDOT-PSS em diferentes proporções em massa (PFT-PT2:PCBM): (a) copolímero puro, (b) 1:¼ , (c) 1:1 e (d) 1:4.

## Camada ativa depositada por impressão a jato de tinta

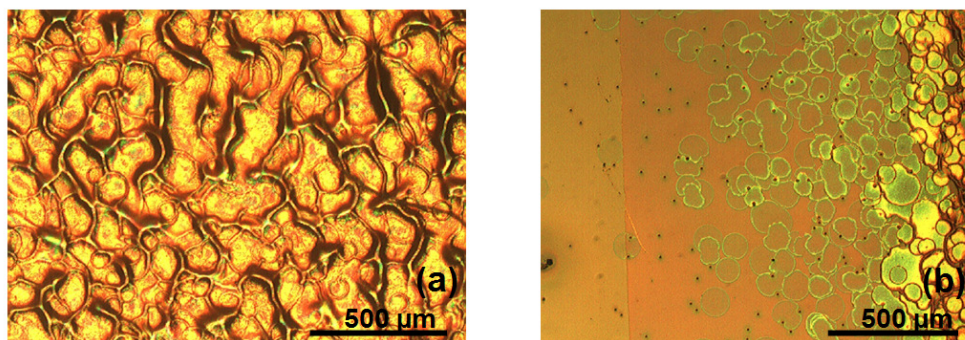
Nesta seção serão apresentados resultados referentes a dispositivos fotovoltaicos em que a camada ativa foi depositada por um diferente método: impressão a jato de tinta. Esta técnica é amplamente empregada na confecção de transistores e *displays*.

Conforme indicado pelos resultados discutidos anteriormente, o copolímero PFT-PT2 em mistura com PCBM na proporção 1:1 apresenta melhor desempenho como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos e por isso, foi escolhido para compor a camada ativa dos dispositivos construídos na seguinte estrutura: ITO/PEDOT-PSS/PFT-PT2:PCBM/Al, onde o filme de PEDOT-PSS e o filme de Al foram depositados da mesma maneira como no caso dos dispositivos heterojunção em que as camadas ativas foram depositadas por centrifugação.

A figura 3.28 mostra o espectro dinâmico obtido para este dispositivo em duas espessuras diferentes: 400 nm e 700 nm. O dispositivo com camada ativa mais espessa apresenta eficiência quântica externa de 29% sob iluminação correspondente a 450 nm. Este resultado é próximo do resultado obtido para o dispositivo feito com camada ativa depositada por centrifugação, no qual a eficiência quântica externa obtida foi 33% (fig. 3.20). Para o dispositivo com espessura média de 400 nm, a eficiência obtida para 450 nm foi apenas 12%. Esse baixo valor está fortemente relacionado à morfologia do filme. A figura 3.29 apresenta imagens de Microscopia Óptica feitas com aumento igual a 5 vezes. Em fig. 3.29 (a) pode ser observado que o filme impresso apresenta vários buracos que não foram totalmente preenchidos pelo copolímero durante a deposição. A fig. 3.29 (b) mostra uma imagem da borda do dispositivo e esclarece como ocorre o processo de deposição. O processo de impressão é feito depositando sobre o substrato pequenas gotas da solução que contém o copolímero e as moléculas de PCBM. Porém, à medida que as gotas são impressas, alguns espaços não são totalmente preenchidos, originando buracos ao longo da camada ativa do dispositivo. Por essa razão, a maneira mais adequada ao processo é imprimir várias camadas da solução para minimizar a quantidade de buracos. Para o dispositivo com espessura média de 400 nm foram impressas 6 camadas e para o dispositivo de 700 nm, 10 camadas.

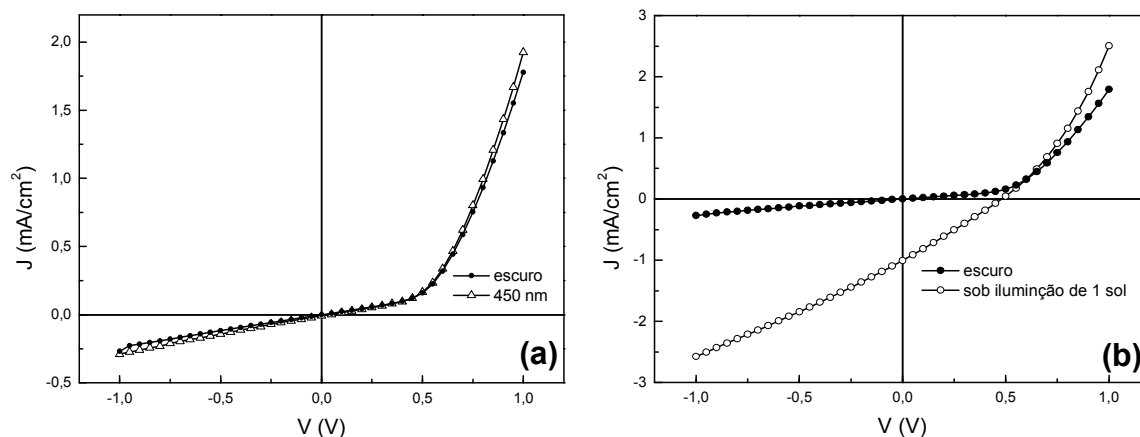


**Figura 3.28** – Resultados de eficiência quântica externa (IPCE) para os dispositivos em heterojunção do copolímero PFT-PT2 com moléculas de PCBM na proporção em massa 1:1, sendo a camada ativa depositada por impressão a jato de tinta.



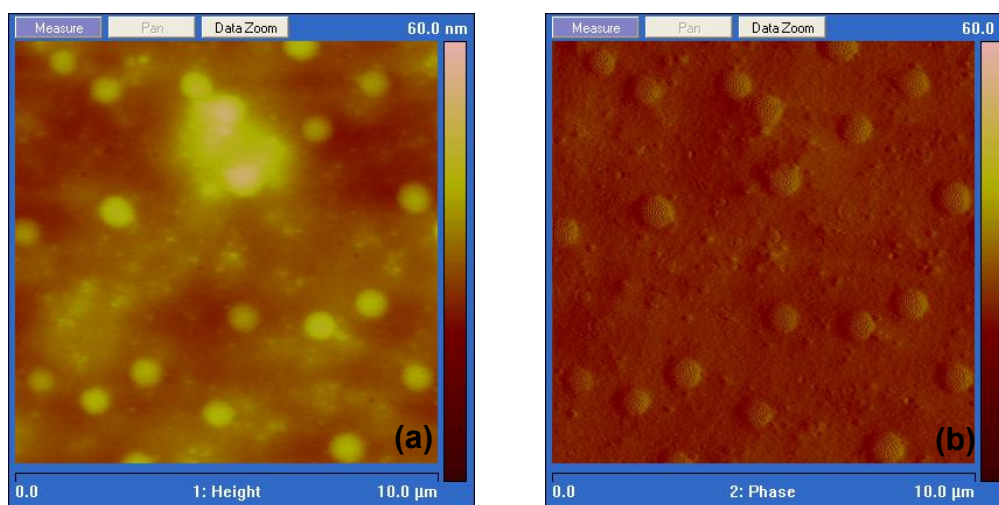
**Figura 3.29** – Imagens de Microscopia Óptica com aumento de 5 x para o dispositivo PFT-PT2: PCBM com camada ativa impressa: (a) região central da camada ativa e (b) região na borda do dispositivo.

A figura 3.30 apresenta as curvas características  $J \times V$  para o dispositivo com camada ativa de espessura média de 700 nm. Apesar do bom resultado de eficiência quântica externa, as propriedades elétricas do dispositivo não são tão boas quanto às propriedades do dispositivo com camada ativa depositada por centrifugação. Quando iluminado com intensidade correspondente a 450 nm (fig.3.30(a)), o dispositivo apresenta baixos valores de  $V_{oc}$  e  $J_{sc}$ : 0,05 V e  $8,76 \mu A/cm^2$ . Sob iluminação igual a intensidade de 1 sol ( $I = 100 mW/cm^2$ ) (fig.3.30(b)), os parâmetros fotovoltaicos  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF e  $\eta$  foram: 0,50 V,  $1,00 mA/cm^2$ , 25% e 0,12%, respectivamente.



**Figura 3.30** – Curvas características  $J \times V$  para o dispositivo em heterojunção do copolímero PFT-PT2 com moléculas de PCBM na proporção em massa de 1:1, com camada ativa depositada por impressão a jato de tinta e espessura média de 700 nm. Em (a) as medidas foram realizadas com iluminação correspondente a 450 nm e em (b), iluminação de luz branca ( $I = 100 \text{ mW/cm}^2$ ).

A figura 3.31 apresenta imagens de Microscopia de Força Atômica para o filme impresso com espessura igual a 700 nm.



**Figura 3.31** – Morfologia da superfície do filme de PFT-PT2 em mistura com a molécula de PCBM na proporção em massa 1:1 depositado por impressão a jato de tinta. Em (a) tem-se o contraste em altura e em (b), contraste de fase.

Como pode ser observado nas figuras 3.27 (a) e 3.30 (a), a morfologia de filmes impressos é bastante diferente quando comparada à morfologia dos filmes depositados por centrifugação. O valor de rugosidade extraído da figura 3.31 (a) é de 4,4 nm. Na figura 3.31 (b) é apresentada a imagem da mesma região da figura

3.31 (a), porém em contraste de fase. Podem ser observadas regiões circulares cujo diâmetro médio é de 0,5 a 0,7  $\mu\text{m}$ . Essas regiões circulares provavelmente correspondem a domínios de moléculas de PCBM e estão distribuídas ao longo de todo o filme.

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSÕES

Neste trabalho foram investigadas as propriedades ópticas e elétricas de uma série de novos copolímeros baseados em unidades de tiofeno, fluoreno e fenileno. Um dos materiais estudados é composto por unidades de fluoreno-tiofeno e os outros três são copolímeros nos quais as unidades de tiofeno foram mantidas constantes e variou-se a razão de unidades de fluoreno e de fenileno.

Para cada um dos copolímeros, os dispositivos fotovoltaicos foram investigados em três sistemas distintos: monocamada, bicamada e heterojunção. A análise das curvas características  $J \times V$  para o sistema monocamada demonstram que o modelo de injeção de cargas para os quatro materiais é o modelo de tunelamento Fowler-Nordheim, segundo o qual a densidade de corrente apresenta uma dependência exponencial com o campo e com a altura de barreira entre o material polimérico e um dos eletrodos.

No sistema bicamada, moléculas de  $C_{60}$  foram utilizadas como aceitadores de elétrons. Neste sistema, variou-se as espessuras de cada camada polimérica e do filme de  $C_{60}$  com o objetivo de investigar o efeito da espessura no desempenho dos dispositivos. As curvas características  $J \times V$  em tensão aplicada direta demonstram que neste sistema o regime de injeção de cargas é o regime de corrente limitada por carga espacial sem armadilhas, pois a dependência da densidade de corrente em função da tensão aplicada satisfaz a lei de Mott-Gurney. No entanto, verificou-se que existe uma dependência linear da razão das mobilidades efetivas de elétrons e de buracos em função da espessura das camadas polimérica e de  $C_{60}$ . Conforme o modelo de transporte elétrico apresentado, esperava-se obter uma dependência cúbica da razão das mobilidades efetivas em função das espessuras.

No sistema heterojunção, moléculas de PCBM foram misturadas aos copolímeros na proporção em massa 1:1. Os dispositivos demonstraram bons resultados de eficiência quântica externa e de eficiência de conversão de potência. O copolímero PFT-PT2, além de apresentar os melhores resultados de foto-conversão nos sistemas monocamada e bicamada, apresentou resultados promissores: o IPCE obtido para iluminação de 450 nm foi de 33% e a eficiência de conversão de potência foi de 0,70% em luz branca e intensidade correspondente a 1 sol. Esses valores

indicam que o copolímero PFT-PT2 é um bom candidato em termos de conversão de energia solar, considerando que esses resultados foram obtidos sem a realização de experimentos para otimização da espessura, tratamentos térmicos ou modificações nos eletrodos. O estudo de diferentes concentrações da molécula de PCBM em mistura com o PFT-PT2 indica que há uma quantidade máxima de PCBM que pode ser adicionada ao copolímero para se obter o aumento na eficiência dos dispositivos fotovoltaicos.

O copolímero PFT-PT2 em mistura com PCBM na proporção em massa 1:1 foi utilizado na construção de dispositivos nos quais a camada ativa é depositada por impressão a jato de tinta. Os resultados obtidos para IPCE demonstram que o desempenho deste dispositivo é comparável à aquele em que a camada ativa é depositada por centrifugação. No entanto, as propriedades elétricas são comprometidas pela morfologia do filme, indicando que o estudo mais aprofundado da morfologia do filme e do método de deposição podem levar à otimização do dispositivo.

## **Sugestões para trabalhos futuros**

Os resultados obtidos nesta dissertação sugerem as seguintes linhas de pesquisas para trabalhos futuros:

- 1) Construir transistores de efeito de campo (FET) utilizando os quatro copolímeros a fim de se obter as mobilidades de portadores de cargas de cada material .
- 2) Aprimorar o modelo de transporte elétrico para os dispositivos em bicamada de forma a ajustar a dependência linear obtida para a razão das mobilidades efetivas de elétrons e de buracos em função da espessura da camada polimérica.
- 3) Otimizar o dispositivo heterojunção baseado na mistura do copolímero PFT-PT2 em mistura com moléculas de PCBM através de estudos de variação de espessura, modificações nos eletrodos e tratamento térmico da camada ativa.

## REFERÊNCIAS

1. C. K. Chiang, C.R.F., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Lois, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 1977. 39(1098).
2. K. A. J. Epstein, *Handbook of Conducting Polymers*. 1998.
3. L. S. Roman, M.B., O. Inganäs, *Applied Physics Letters*, 1999. 75(3557).
4. Y. Yang, A.J.H., *Nature*, 1994. 372(344).
5. G. Gustafsson, Y.C., G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colanere, A. J. Heeger, *Nature*, 1992. 357(477).
6. N. Tessler, G.J.D., R. H. Friend, *Nature*, 1996. 382(695).
7. L. S. Roman, W.M., L. A. A. Pettersson, M. R. Andersson and O. Inganäs, *Adv. Materials*, 1998. 10(774).
8. M. Granstöm, K.P., A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend, *Nature*, 1998. 395(257).
9. N. S. Sariciftci, L.S., A. J. Heeger, F. Wuld, *Science*, 1992. 258(1474).
10. Atkins, P.W., *Physical Chemistry Sixth Edition*. 1999.
11. A. J. Campbell, D.D.C.B., D. G. Lidzey, *Journal of Applied Physics*, 1997. 82(6326).
12. Madelung, O., *Introduction to Solid State Theory*. 1978.
13. Mott, N.F., *Metal - insulator transitions Second edition*. 1990.
14. Roth, S., *One-dimensional Metals*. 1995.
15. H. W. Kroto, J.R.H., S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, 1985. 318(162).
16. C. Groves, L.J.A.K., N. C. Greenham, *Journal of Applied Physics*, 2009. 105(094510).
17. K. Yoshino, X.H.Y., K. Muro, S. Kiyomatsu, S. Morita, A. A. Zakhidov, *Jpn Journal of Applied Physics*, 1993. 32(357).
18. A. B. Dalton, S.C., E. Munoz, J. M. Razal, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, *Nature*, 2003. 423(703).

19. J. Shinar, Z.V.V., Z. H. Kafafi, Optical and electronic properties of fullerenes and fullerene-based materials. 2000.
20. R. S. Ruoff, D.S.T., R. Malhotra, D. C. Lorents, Journal of Physical Chemistry, 1993. 97(3379).
21. F. Padinger, R.S.R., N. S. Sariciftici, Adv. Funct. Mater, 2003. 13(85).
22. P. Schilinsky, C.W., J. Hauch, C. J. Brabec, Thin Solid Films, 2004. 105: p. 451-452.
23. D. Chirvase, Z.C., M. Knipper, J. Parisi, V. Dyakonov, J. C. Hummelen, Synthetics Metals, 2003. 138(299).
24. J. Cornill, D.d.S., R. Lazzaroni, M. Malagoli e J. L. Brédas, Conjugated Polymers and Molecular Interfaces. 2002: p. 39-72.
25. N. C. Greenham, R.H.F., Solid State Physics. 1995.
26. N. Sheppard, H.A.W., J. C. Rigg, Pure and Applied Chemistry, 1985. 57: p. 105-120.
27. D. L. Wood, J.T., Physical Review B, 1972. 5(3144).
28. Murphy, A.B., Solar Energy Materials and Solar cells, 2007. 91: p. 1326-1337.
29. Canestraro, C.D., Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos. Tese de Doutorado, 2010.
30. Roman, L.S., Organic Photodiodes. Dissertation No. 619, 2000.
31. S. Tokito, M.S., F. Sato, M. Kamachi, K. Shirane, Organic Electronics. 2003. 4(105).
32. M. G. Harrison, J.G., G. C. W. Spencer, Physical Review B, 1997. 55(7831).
33. H. Spanggaard, F.C.K., Solar Energy Materials and Solar cells, 2004. 83(125).
34. G.G. Malliaras, J.R.S., P.J. Brock, C. Scott, Journal of Applied Physics, 1998. 84(1583).
35. Petritsch, K., Organic Solar Cell Architectures. Tese de Doutorado, 2000.
36. M. A. Green, K.E., Y. Hishikawa, W. Warta, Progress in Photovoltaics. 2008. 16: p. 61.
37. Tang, C.W., Applied Physics Letters, 1986. 48(183).
38. N.S. Sariciftci, D.B., C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, F. Wuld, Applied Physics Letters, 1993. 62(585).

39. T. Kawai, T.Y., K. Tada, M. Onoda, S. Jin, S. Choi, K. Yoshino, *Journal of Applied Physics*, 1996. 35(L741).
40. L.L. A. Pettersson, L.S.R., O. Inganäs, *Journal of Applied Physics*, 1999. 86(487).
41. G. Yu, A.J.H., *Journal of Applied Physics*, 1995. 78(4510).
42. V. I. Arkhipov, P.H., H. Bässler, *Applied Physics Letters*, 2003. 82(4605).
43. S. Alem, R.d.B., J. M. Nunzi, M. Cariou, *Applied Physics Letters*, 2004. 84(2178).
44. J. A. Renz, T.K., M. Schneider, S. Shokhovets, K. D. Jandt, G. Gobsch, H. Hoppe, *Solar Energy Materials and Solar cells*, 2009. 93(508).
45. S. M. Sze, K.K.N., *Physics of Semiconductor Devices - Third Edition*. 2006.
46. I. A. Hümmelgen, L.S.R., F. C. Nart, I. O. Peres and E. Lemos de Sá, *Applied Physics Letters*, 1996. 68(3194).
47. P.W.M. Blom, M.J.M.d.J., J. J. M. Vlegaar, *Applied Physics Letters*, 1996. 68(3308).
48. G.G. Malliaras, J.R.S., P.J. Brock, C. Scott, *Physical Review B*, 1998. 58(R13411).
49. G.G. Malliaras, J.C.S., *Journal of Applied Physics*, 1999. 85(7426).
50. Murgatroyd, P.N., *Journal of Physics D*, 1970. 3(151).
51. M. Dongge, I.A.H., B. Hun, F. E. Karasz, *Journal of Applied Physics*, 1999. 86(3181).
52. P. W.M. Blom, M.J.M.d.J., M. G. van Munster, *Physical Review B*, 1997. 55(R656).
53. M. Koelher, L.S.R., O. Inganäs, M. G. E. da Luz, *Journal of Applied Physics*, 2002. 92(5575).
54. M. A. Lampert, P.M., *Current Injection in Solids*. 1970.
55. V. Nikitenko, H.B., *Journal of Applied Physics*, 2001. 90(1823).
56. M. Redecker, M.B., *Applied Physics Letters*, 1998. 73(11): p. 1565-1567.
57. Y. N. Li, J.F.D., M. Day, Y. Tao, J. P. Lu, M. D'iorio, *Chem. Mater.*, 2004. 16(11): p. 2165-2173.
58. W. F. Su, T.C., Y. Chen, *Polymer*, 2010. 55: p. 1555-1562.

59. B.E. Maryanoff, A.B.R., The Wittig Olefination Reaction and Modifications Involving Phosphoryl-Stabilized Carbanions. Stereochemistry, Mechanism and Selected Synthetic Aspects. Chemical Reviews, 1989. 89(4): p. 863-927.
60. M. Fantini, I.T., Thin Solid Films, 1986. 138(255).
61. Macedo, A.G., Dispositivos emissores de luz com base em silício poroso tendo como eletrodo transparente o óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Dissertação de Mestrado, 2006.
62. F. Louweruk, L.G., J. Dhaen, J. Manca, J. V. Luppen, E. Verdonck, L. Leenders, Synthetics Metals, 2003. 135(115).
63. G. Yu, C.Z., A. J. Heeger, Applied Physics Letters, 1994. 64: p. 1540-1542.
64. J. Granstrom, J.S.S., J. S. Moon, G. Rowell, J. Yuen, A. J. Heeger, Applied Physics Letters, 2008. 93(193304).
65. R. A. Street, W.S.W., S. E. Ready, M. L. Chanbiny, A. C. Arias, S. Limb, A. Salleo, R. Lujan, Materials Today, 2006. 9: p. 32-37.
66. C. N. Hoth, P.S., S. A. Choulis, C. J. Brabec, Nano Letters, 2008. 8: p. 2806-2813.
67. H. Eckhardt, L.W.S., K. Y. Jen, R. L. Elsenbauer, Journal of Chemical Physics. 1989. 91(2): p. 1303-1315.
68. Faulkner, A.J.B.L.R., Electrochemical Methods - Fundamentals and applications. 1980(634).
69. L. S. Roman, M.R.A., T. Yohannes, O. Inganäs, Adv. Materials, 1997. 9(1164).
70. L. S. Roman, A.C.A., M. Theander, M. R. Andersson and O. Inganäs, Brazilian J.Phys, 2003. 33(376).
71. Granström, M., Macromolecular Microstructures-Electronic and Optical Properties from Chains to Blends, Dissertation No. 432. 1996: p. 39-47.
72. Rasmusson, J., Scanning Force Microscopy of Polymer Systems, Dissertation No. 402. 1995.
73. S.M. Cassemiro, F.T., L.S. Roman, A. Marletta, L. Akcelrud, Synthetics Metals, 2009. 159: p. 1975-1982.