

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MAIARA DE JESUS BASSI

**ESTUDO DO EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO E ADITIVO NA CAMADA  
ATIVA DE CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS NA ESTRUTURA DE  
HETEROJUNÇÃO EM VOLUME**

CURITIBA

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MAIARA DE JESUS BASSI

**ESTUDO DO EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO E ADITIVO NA CAMADA  
ATIVA DE CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS NA ESTRUTURA DE  
HETEROJUNÇÃO EM VOLUME**

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

CURITIBA

2017

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

---

B321e

Bassi, Maiara de Jesus

Estudo do efeito do tratamento térmico e aditivo na camada ativa de células solares orgânicas na estrutura de heterojunção em volume / Maiara de Jesus Bassi. – Curitiba, 2017.

94 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2017.

Orientador: Lucimara Stolz Roman .

Bibliografia: p. 87-94.

1. Células solares. 2. Energia solar. 3. Geração de energia fotovoltaica. 4. Polímeros conjugados. I. Universidade Federal do Paraná. II. Roman, Lucimara Stolz. III. Título.

CDD: 621.31244

---

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
Setor CIÊNCIAS EXATAS  
Programa de Pós-Graduação FÍSICA

ATA Nº13

## ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM FÍSICA

No dia vinte e dois de Fevereiro de dois mil e dezessete às 14:00 horas, na sala 109, Bloco do Setor de Ciências Exatas - 1º andar, foram instalados os trabalhos de arguição da mestranda **MAIARA DE JESUS BASSI** para a Defesa Pública de sua dissertação intitulada **Estudo do Efeito do Tratamento Térmico e Aditivo na Camada Ativa de Células Solares Orgânicas na Estrutura de Heterojunção em Volume**. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: LUCIMARA STOLZ ROMAN (UFPR), CARLOS EDUARDO CAVA (UTFPR), EMILSON RIBEIRO VIANA JUNIOR (UTFPR). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra a discente, para que a mesma expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. A aluna respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais e, depois, solicitou que os presentes e a mestranda deixassem a sala. A Banca Examinadora, então, reuniu-se sigilosamente e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela APROVAÇÃO da aluna. A mestranda foi convidada a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, LUCIMARA STOLZ ROMAN, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

Curitiba, 22 de Fevereiro de 2017.

  
LUCIMARA STOLZ ROMAN

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

  
CARLOS EDUARDO CAVA

Avaliador Externo (UTFPR)



EMILSON RIBEIRO VIANA JUNIOR

Avaliador Externo (UTFPR)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
Setor CIÊNCIAS EXATAS  
Programa de Pós-Graduação FÍSICA

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **MAIARA DE JESUS BASSI** intitulada: **Estudo do Efeito do Tratamento Térmico e Aditivo na Camada Ativa de Células Solares Orgânicas na Estrutura de Heterojunção em Volume**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua

Aprova ção

Curitiba, 22 de Fevereiro de 2017.

  
LUCIMARA STOLZ ROMAN

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

  
CARLOS EDUARDO CAVA

Avaliador Externo (UTFPR)

  
EMILSON RIBEIRO VIANA JUNIOR

Avaliador Externo (UTFPR)

*Aos meus pais com todo amor e  
carinho.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar, à Prof<sup>ª</sup>. Dra. Lucimara Stolz Roman, pela orientação, apoio, dedicação, conhecimento e paciência durante toda minha formação acadêmica.

Agradeço aos amigos do Laboratório de Dispositivos NanoEstruturados (DiNE), em especial à Luana, por todas as discussões de resultados, sugestões, aprendizado e amizade.

A Prof<sup>ª</sup>. Dra. Camilla pela ajuda com as imagens de AFM.

A todos os membros do Grupo de Química e Materiais (GQM), pela disponibilidade dos equipamentos e por todos os auxílios necessários.

Aos professores, Prof<sup>º</sup>. Dr José Pedro Mansueto Serbena, Prof<sup>º</sup>. Dr. Marcos Gomes Eleutério da Luz, Prof<sup>º</sup>. Dr. Carlos Eduardo Cava e Prof<sup>º</sup>. Dr. Emilson Ribeiro Viana Junior pela disponibilidade em participar das bancas de qualificação e de defesa, contribuindo para o melhoramento deste trabalho.

A todos os amigos do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná.

A minha família, em especial aos meus pais, por todo amor, compreensão e por sempre estarem presentes em todos os momentos de minha vida, sempre com um apoio incondicional.

A CAPES, CNPq e Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

## RESUMO

Neste estudo, células solares orgânicas baseadas na estrutura de heterojunção em volume, onde a camada ativa é composta por uma mistura utilizando PSiF-DBT como material doador de elétrons e PC<sub>71</sub>BM como aceitador de elétrons foram investigadas através de medidas ópticas, morfológicas e elétricas. Foram fabricados dispositivos sem tratamento térmico, e com a camada ativa tratada termicamente a 100 °C e 200 °C. Como uma forma alternativa do controle morfológico, foi utilizado o aditivo DIO em solução, onde foram fabricados dispositivos sem tratamento térmico e tratado a 100 °C. Foi observado que a eficiência de conversão de potência diminui com o efeito da temperatura para dispositivos sem a adição do DIO. Essa diminuição pode ser atribuída à redução do valor da tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) com o aumento da temperatura, podendo estar relacionada com as mudanças morfológicas dos filmes. Após o tratamento com DIO, a eficiência aumenta com o tratamento térmico. No entanto, as mudanças morfológicas através de tratamentos térmico e aditivo não foram suficientes para melhorar a performance da blenda PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM, atribuindo o melhor desempenho para dispositivos sem tratamento térmico e sem DIO. Este resultado se mostrou promissor possibilitando a eliminação da utilização de diferentes tratamentos na camada ativa de células solares orgânicas, podendo eliminar processos adicionais envolvidos na fabricação dos dispositivos.

Palavras-chave: células solares, energia solar, geração de energia fotovoltaica, polímeros conjugados.



## ABSTRACT

In this study, organic solar cells based on bulk heterojunction structure, where the active layer is composed of a mixture using PSiF-DBT as electron donor material and PC<sub>71</sub>BM as electron acceptor was investigated through optical, morphological and electrical measurements. Devices were fabricated without thermal treatment, and the active layer was thermally treated at 100 ° C and 200 ° C. As an alternative form of morphological control, the DIO additive was used into solution, where devices were fabricated without thermal treatment and annealed at 100 ° C. It was observed that the power conversion efficiency decreases with the effect of temperature for devices without addition of DIO. This decrease can be attributed to the reduced value of the open circuit voltage ( $V_{oc}$ ) with the increase in temperature, and may be related to the morphological changes of the films. After treatment with DIO, the efficiency increases with temperature. However, the morphological changes through thermal and additive treatments are not enough to improve the performance of the PSiF-DBT: PC<sub>71</sub>BM blends, assigning the best performance for without annealing treatment and without additive solvent. This result was promising allowing the elimination of the use of different treatments in the active layer of organic solar cells, and could eliminate additional processes involved in the fabrication of the devices.

Keywords: solar cells, solar energy, photovoltaic energy generation, conjugated polymers.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1:</b> Exemplo de painéis solares inorgânicos. Imagens retiradas das referências [7,8].	18
<b>Figura 1.2:</b> Exemplo de células solares orgânicas flexíveis. Imagens retiradas das referências [12,13].	19
<b>Figura 2.1:</b> Estrutura química de alguns polímeros conjugados: a) poliacetileno, b) politiofeno e c) poli(p-fenileno vinileno) [22].	22
<b>Figura 2.2:</b> a) Hibridização $sp^2$ do átomo de carbono, b) Ligação dupla entre dois átomos de carbono onde a ligação $\pi$ é formada pela sobreposição dos orbitais pz adjacentes e a ligação $\sigma$ entre os orbitais $sp^2$ no plano [24].	23
<b>Figura 2.3:</b> Desdobramento dos níveis de energia de um diagrama de orbital molecular em uma ligação dupla entre carbonos, onde os orbitais moleculares ligante $\pi$ e antiligante $\pi^*$ possuem um deslocamento menor das energias comparado ao orbital molecular ligante $\sigma$ e antiligante $\sigma^*$ [22].	24
<b>Figura 2.4:</b> A sobreposição entre os orbitais $\pi$ e a sobreposição entre os orbitais $\pi^*$ dos átomos de carbono produzem uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelham a uma estrutura de bandas, formando o HOMO e o LUMO [24].	25
<b>Figura 2.5:</b> Conceito de copolímero doador/aceitador com os níveis de energia, adaptado de [34].	26
<b>Figura 2.6:</b> Estrutura de um dispositivo fotovoltaico orgânico composto por um polímero conjugado como camada ativa.	27
<b>Figura 2.7:</b> Esquema do processo de conversão e do mecanismo de perda de células solares orgânicas. Adaptado de [43].	28
<b>Figura 2.8:</b> Diagrama de níveis de energia para um dispositivo fotovoltaico orgânico. Após a irradiação de luz, um elétron ( $e^-$ ) é promovido ao nível LUMO deixando um buraco ( $h^+$ ) no nível HOMO, criando o éxciton. Elétrons são coletados pelo catodo (Al) e buracos, pelo ânodo (ITO). Na figura, $\Phi_{ITO}$ e $\Phi_{Al}$ são as funções trabalho do ânodo e do cátodo respectivamente, $\chi$ é a eletroafinidade, $IP$ é o potencial de ionização e $E_g$ a energia de banda proibida. Adaptado de [41].	29
<b>Figura 2.9:</b> Estrutura de um dispositivo em heterojunção em bicamada onde a camada fotossensível é composta por um doador e um aceitador de elétrons.	30
<b>Figura 2.10:</b> Diagrama de energia ilustrando o processo de transferência de carga que ocorre na interface D/A. Os éxcitons formados por excitação óptica (i) no material doador, difundem até encontrar a interface D/A (ii). O elétron é transferido para o material aceitador, enquanto o buraco permanece no material doador (iii). O elétron é transportado entre moléculas do material aceitador	

(iv), assim como os buracos são transportados no material doador, até serem coletados pelos respectivos eletrodos (v). Figura adaptada de [45].....	31
<b>Figura 2.11:</b> Estrutura de um dispositivo heterojunção de volume, onde a camada ativa é constituída de uma mistura dos materiais, doador e aceitador de elétrons. ....	32
<b>Figura 2.12:</b> Diagrama de energia de um dispositivo heterojunção de volume. Os éxcitons formados por excitação óptica no material doador (i) difundem até encontrar a interface D/A (ii). Ocorre a dissociação dos éxcitons por transferência de elétrons para as moléculas aceitadoras (iii). O elétron é transportado entre moléculas aceitadoras (iv e v) até ser coletado pelo eletrodo, assim como os buracos são transportados no material doador, gerando a fotocorrente (vi). Adaptado de [45]. ....	33
<b>Figura 2.13:</b> Estrutura química dos fulerenos: (a) C <sub>60</sub> e (b) C <sub>70</sub> . Retirado das referências [62,63]. ....	36
<b>Figura 2.14:</b> Definição do espectro óptico AM 0, AM 1 e AM 1.5. Figura extraída de [70]. ....	38
<b>Figura 2.15:</b> Diagrama de níveis de energia para um dispositivo na estrutura ITO/polímero/ Al: a) na ausência de iluminação há o alinhamento dos potenciais eletroquímicos e b) sob iluminação, a tensão de circuito aberto é aproximadamente o valor do potencial de <i>built in</i> . (n.v significa nível de vácuo) [23]. ....	39
<b>Figura 2.16:</b> a) Curva característica de um dispositivo fotovoltaico ideal, no escuro e sob iluminação, indicando os parâmetros $V_{oc}$ , $J_{sc}$ e $FF$ adaptado de [64]. b) Diagrama de nível de energia para as situações de 1-4 [43]. ....	41
<b>Figura 2.17:</b> Representação da curva $J$ - $V$ apresentando o fator de preenchimento: a) dispositivo ideal, b) dispositivo resistivo. ....	42
<b>Figura 2.18:</b> DCE para uma célula solar sob iluminação. O circuito consiste de uma fonte de corrente $I_L$ , a qual é gerada pela luz incidente, um diodo que responde pela dependência não-linear com a tensão, um resistor em série $R_S$ e um resistor em paralelo $R_{Sh}$ . A queda de tensão $V$ sobre um resistor de carga $R_C$ e a corrente $I$ que o atravessa também estão mostrados na figura. As setas indicam o sentido da corrente de buracos (positiva) seguindo os padrões em eletrônica [43]. ....	44
<b>Figura 2.19:</b> Curva $I$ - $V$ ideal e real ilustrando os efeitos da resistência em série $R_S$ e da resistência de <i>shunt</i> $R_{Sh}$ . Figura adaptada de [74]. ....	45
<b>Figura 3.1:</b> Estrutura química dos polímeros a) PEDOT e b) PSS [64]. ....	48
<b>Figura 3.2:</b> a) Estrutura química do polímero PSiF-DBT [80] e b) Espectro de absorbância do PSiF-DBT destacando as bandas S1 e S2. ....	49
<b>Figura 3.3:</b> Estrutura química da molécula de PC <sub>71</sub> BM. Adaptado de [84]. ....	50
<b>Figura 3.4:</b> Estrutura química do 1,8-Diidooctano (DIO) retirado de [90]. ....	51

<b>Figura 3.5:</b> Esquema da blenda de polímero e PC <sub>71</sub> BM: (a) utilizando o solvente majoritário e (b) utilizando o solvente majoritário + DIO, adaptado de [87].....	51
<b>Figura 3.6:</b> a) Estrutura dos dispositivos fabricados no formato de heterojunção de volume, onde a camada ativa é constituída da mistura dos materiais PSiF-DBT:PC <sub>71</sub> BM e b) imagem de um dispositivo fabricado neste trabalho.....	52
<b>Figura 3.7:</b> Preparação do substrato de ITO (vista superior): a) O substrato foi recoberto com fita adesiva para fazer o molde da corrosão do ITO, b) o zinco é colocado para a corrosão e c) o substrato depois da corrosão e limpeza. ....	53
<b>Figura 3.8:</b> Esquema do funcionamento de um espectrofotômetro UV-VIS. ....	55
<b>Figura 3.9:</b> Espectro de absorção do polímero PSiF-DBT.....	55
<b>Figura 3.10:</b> Obtenção do E <sub>g</sub> do PSiF-DBT através do seu espectro de absorção. ....	56
<b>Figura 3.11:</b> Esquema do funcionamento de um fluorímetro convencional [96].....	58
<b>Figura 3.12:</b> Ilustração do princípio de funcionamento de um microscópio de força atômica [98]. ...	59
<b>Figura 3.13:</b> Esquema do sistema de medidas utilizado para a medida da corrente elétrica em função da tensão [99]. ....	60
<b>Figura 3.14:</b> Esquema do sistema de medidas utilizado na obtenção da medida de IPCE [100].....	61
<b>Figura 3.15:</b> Esquema de medida de espessura através de um perfilômetro: a) Ponta do equipamento percorre a superfície do filme e o risco, b) Mede-se a diferença de altura entre os cursores R e M para determinar a profundidade e a espessura do filme [100].....	62
<b>Figura 4.1:</b> Espectro de Absorção (símbolos abertos) e Fotoluminescência (com excitação de 550 nm) (símbolos fechados) do filme de PSiF-DBT, depositado sobre substrato de quartzo. ....	64
<b>Figura 4.2:</b> Espectro de Absorção (símbolos abertos) e Fotoluminescência (com excitação de 550 nm) (símbolos fechados) do filme de PC <sub>71</sub> BM, depositado sobre substrato de quartzo.....	65
<b>Figura 4.3:</b> Espectro de Absorção (símbolos abertos) e Fotoluminescência (com excitação de 550 nm) (símbolos fechados) do filme com a mistura de PSiF-DBT:PC <sub>71</sub> BM, depositado sobre substrato de quartzo.....	65
<b>Figura 4.4:</b> Espectro de Absorção (símbolos abertos) e Fotoluminescência (símbolos fechados), com excitação de 550 nm, dos filmes com o polímero conjugado PSiF-DBT, sem tratamento térmico (quadrado vermelho) e tratados a, 100 °C (círculo verde) e a 200 °C (triângulo azul), depositados sobre substrato de quartzo.....	66
<b>Figura 4.5:</b> Espectro de Absorção (símbolos abertos) e Fotoluminescência (símbolos fechados), com excitação de 550 nm, dos filmes com a molécula de PC <sub>71</sub> BM, sem tratamento térmico (quadrado	

vermelho) e tratado a, 100 °C (círculo verde) e a 200 °C (triângulo azul), depositados sobre substrato de quartzo.....	67
<b>Figura 4.6:</b> Espectro de Absorção (símbolos abertos) e Fotoluminescência (símbolos fechados), com excitação de 550 nm, dos filmes com a mistura de PSiF-DBT:PC <sub>71</sub> BM sem tratamento térmico (quadrado vermelho) e tratado a, 100 °C (círculo verde) e 200 °C (triângulo azul), depositados sobre substrato de quartzo.....	67
<b>Figura 4.7:</b> Espectro de Absorção (símbolos abertos) e Fotoluminescência (símbolos fechados), com excitação de 550 nm, dos filmes de PSiF-DBT tratados com DIO, sem tratamento térmico (quadrado violeta) e tratado a 100 °C (círculo rosa), depositados sobre substrato de quartzo.....	68
<b>Figura 4.8:</b> Espectro de Absorção (símbolos abertos) e Fotoluminescência (símbolos fechados), com excitação de 550 nm, dos filmes de PC <sub>71</sub> BM tratado com DIO, sem tratamento térmico (quadrado violeta) e tratado a 100 °C (círculo rosa), depositados sobre substrato de quartzo.....	69
<b>Figura 4.9:</b> Espectro de Absorção (símbolos abertos) e Fotoluminescência (símbolos fechados), com excitação de 550 nm, dos filmes com a mistura de PSiF-DBT:PC <sub>71</sub> BM tratado com DIO e sem tratamento térmico (quadrado violeta) e tratado a 100 °C (círculo rosa), depositados sobre substrato de quartzo.....	70
<b>Figura 4.10:</b> Comparação dos Espectros sem DIO e com DIO de Absorção e Fotoluminescência dos filmes de: a) PSiF-DBT sem tratamento térmico e b) PSiF-DBT tratado a 100°C.....	71
<b>Figura 4.11:</b> Comparação dos Espectros sem DIO e com DIO de Absorção e Fotoluminescência dos filmes de PC <sub>71</sub> BM: a) sem tratamento térmico e b) tratado termicamente a 100 °C.....	72
<b>Figura 4.12:</b> Comparação dos Espectros sem DIO e com DIO de Absorção e Fotoluminescência dos filmes com a blenda de PSiF-DBT:PC <sub>71</sub> BM,; a) sem tratamento térmico e b) tratados termicamente a 100 °C. ....	73
<b>Figura 4.13:</b> Morfologia dos filmes com a blenda PSiF-DBT:PC <sub>71</sub> BM depositados sobre substrato de ITO/PEDOT-PSS obtida por Microscopia de Força Atômica (escala Z: 50nm): a) PSiF-DBT:PC <sub>71</sub> BM sem tratamento térmico, b) PSiF-DBT:PC <sub>71</sub> BM tratado a 100 °C e c) PSiF-DBT:PC <sub>71</sub> BM tratado a 200 °C. ....	74
<b>Figura 4.14:</b> Morfologia dos filmes com a blenda PSiF-DBT:PC <sub>71</sub> BM com 1% do aditivo DIO, depositados sobre substrato de ITO/PEDOT-PSS obtida por Microscopia de Força Atômica (escala Z: 50nm): a) PSiF-DBT:PC <sub>71</sub> BM sem tratamento térmico e b) PSiF-DBT:PC <sub>71</sub> BM tratado a 100 °C....	75
<b>Figura 4.15:</b> Comparação das imagens de AFM dos dispositivos sem DIO e com DIO sem tratamento térmico e tratado termicamente a 100 °C.....	76

<b>Figura 4.16:</b> Curvas características $J-V$ representativas, para os dispositivos BHJ no escuro (símbolos abertos) e sob iluminação (símbolos fechados), sem tratamento térmico (quadrado vermelho) e tratados a, 100 °C (círculo verde) e 200 °C (triângulo azul). .....	77
<b>Figura 4.17:</b> Eficiência quântica externa (IPCE) representativa para os dispositivos BHJ, sem tratamento térmico e tratados a 100 °C e 200 °C. ....	79
<b>Figura 4.18:</b> Curvas características $J-V$ representativas, para os dispositivos BHJ, no escuro (símbolos abertos) e sob iluminação (símbolos fechados), com 1% de DIO, sem tratamento térmico (quadrado violeta) e tratado a 100 °C (círculo rosa). ....	80
<b>Figura 4.19:</b> Eficiência quântica externa (IPCE) representativa para os dispositivos BHJ com adição de 1 % de DIO, sem tratamento térmico e tratado a 100 °C. ....	81
<b>Figura 4.20:</b> Comparação das curvas características $J-V$ representativas dos dispositivos BHJ sem DIO e com DIO, sem tratamento térmico. ....	82
<b>Figura 4.21:</b> Comparação das curvas características $J-V$ representativas, dos dispositivos BHJ sem DIO e com DIO, tratados a 100 °C. ....	83
<b>Figura 4.22:</b> Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos sem DIO e com DIO. ....	84

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 4.1:</b> Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos coerentes com a média, utilizados nas curvas características $J-V$ da Figura 4.16. ....	77
<b>Tabela 4.2:</b> Parâmetros fotovoltaicos médios dos dispositivos BHJ, sem tratamento térmico e tratados a 100 °C e 200 °C.....	78
<b>Tabela 4.3:</b> Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos coerentes com a média utilizados nas curvas características $J-V$ da Figura 4.18. ....	80
<b>Tabela 4.4:</b> Parâmetros fotovoltaicos médios dos dispositivos BHJ com 1 % de DIO, sem tratamento térmico e tratado a 100 °C.....	80
<b>Tabela 4.5:</b> Comparação entre os dispositivos sem tratamento térmico, sem DIO e com DIO. ....	82
<b>Tabela 4.6:</b> Comparação entre os dispositivos tratados a 100 °C, sem DIO e com DIO. ....	83

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\eta$	Eficiência de Conversão de Potência
$\lambda$	Comprimento de onda
$\sigma$	Orbital molecular sigma Ligante
$\pi$	Orbital molecular pi Ligante
$\sigma^*$	Orbital molecular sigma anti-ligante
$\pi^*$	Orbital molecular pi anti-ligante
$X$	Eletroafinidade
AFM	<i>Atomic Force Microcopy</i> (Microscopia de Força Atômica)
AM	<i>Air Mass</i>
BHJ	<i>Bulk Heterojunction</i> (Heterojunção em volume)
$C_{60}$	<i>Buckminsterfullerene</i>
DCE	Diagramas de Circuito Equivalente
DIO	1,8-Diiodoactano
$E_f$	Energia de Fermi
$E_g$	Energia de Gap (banda proibida)
$E_{HOMO}$	Energia do orbital molecular mais alto ocupado
$E_{LUMO}$	Energia do orbital molecular mais baixo desocupado
$FF$	Fator de Preenchimento
FTO	<i>Tin Oxide doped with Fluorine</i> (Óxido de Estanho dopado com fluor)
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular mais alto ocupado)
$IP$	Potencial de Ionização
IPCE	<i>Incident Photon Converted in Electron Efficiency</i>
$I_{ph}$	Foto-corrente
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> (Óxido de Índio Estanho)
$J_{sc}$	Densidade de corrente de curto circuito
LUMO	<i>Lowest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular mais baixo desocupado)
PC <sub>61</sub> BM	[6,6]-Fenil C <sub>61</sub> ácido butírico metil éster, mistura de isômeros
PC <sub>71</sub> BM	[6,6]-Fenil C <sub>71</sub> ácido butírico metil éster, mistura de isômeros
PEDOT:PSS	Poli(2,3-dihidrotieno-1,4-dioxin)-poli(estirenosulfonato)



PFO-DBT	poli[2,7- (9,9- dioctylfluorene) alt -4,7-bis (tiofen-2-il) benzo-2,1,3-tiadiazol]
PSiF-DBT	poli[2,7- (9,9-bis (2- etilhexil) -dibenzosilole) alt-4,7-bis (tiofen- 2-il) benzo-2,1,3-tiadiazol]
$R_q$	Rugosidade média quadrática
$R_s$	Resistência em série
$R_{sh}$	Resistência em paralelo
$S_p$	Orbital hibridizado
UV-Vis	Ultravioleta- Visível
$V_{oc}$	Tensão de circuito aberto

## Sumário

Capítulo 1 APRESENTAÇÃO.....	18
Capítulo 2 INTRODUÇÃO.....	22
2.1    Polímeros conjugados .....	22
2.1.1    Copolímeros .....	26
2.2    Dispositivos fotovoltaicos orgânicos.....	27
2.2.1    Princípio de operação .....	27
2.3    O conceito de heterojunção .....	29
2.3.1    Heterojunção em bicamada .....	30
2.3.2    Heterojunção em volume .....	32
2.4    Influência da morfologia em BHJ .....	34
2.5    Fulereno.....	36
2.6    Caracterização de dispositivos fotovoltaicos .....	37
2.6.1    Radiação Solar.....	37
2.6.2    Densidade de corrente de curto circuito ( $J_{SC}$ ).....	38
2.6.3    Tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ).....	38
2.6.4    Curva característica ( $J-V$ ).....	40
2.6.5    Fator de preenchimento ( $FF$ ) .....	41
2.6.7    Eficiência quântica externa (IPCE) .....	42
2.6.8    Diagrama de circuito equivalente (DCE) para um dispositivo fotovoltaico .....	43
2.6.9    Origem física da tensão de circuito aberto .....	45
Capítulo 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	48
3.1    Materiais.....	48
3.1.1    Poli(2,3-dihidrotieno-1,4-dioxin)-poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) .....	48
3.1.2    Poli[2,7- (9,9-bis (2- etilhexil) -dibenzosilole) alt-4,7-bis (tiofen- 2-il) benzo-2,1,3- tiadiazol] (PSiF-DBT) .....	49
3.1.3    [6,6]-Fenil C <sub>71</sub> ácido butírico metil éster (PC <sub>71</sub> BM) .....	50
3.1.4    1,8-Diiodoactano (DIO) .....	50
3.2    Construção dos dispositivos.....	52
3.3    Preparação do ânodo dos dispositivos.....	52
3.4    Preparação dos filmes.....	53
3.5    Medidas ópticas.....	54
3.5.1    UV-VIS .....	54

3.5.2	Fotoluminescência.....	57
3.6	Morfologia - Microscopia de Força Atômica (AFM) .....	58
3.7	Medidas elétricas.....	60
3.7.1	Curvas características $J-V$ .....	60
3.7.2	Eficiência Quântica Externa (IPCE).....	60
3.8	Medidas de espessura e área ativa.....	61
Capítulo 4	RESULTADOS .....	63
4.1	Caracterização Óptica .....	63
4.1.1	Propriedades ópticas do PSiF-DBT, PC <sub>71</sub> BM e da blenda.....	63
4.1.2	Propriedades ópticas dos materiais tratados termicamente. ....	65
4.1.3	Propriedades ópticas dos materiais tratados com DIO e com tratamento térmico. ....	68
4.1.4	Comparação das propriedades ópticas dos materiais sem o tratamento com DIO e com o tratamento com DIO.....	70
4.2	Caracterização morfológica.....	73
4.2.1	Efeito do tratamento térmico na morfologia .....	74
4.2.2	Efeito do tratamento térmico e tratamento com DIO na morfologia.....	74
4.2.3	Efeito da adição do DIO na morfologia .....	75
4.3	Caracterização elétrica .....	76
4.3.1	Dispositivos com tratamento térmico.....	77
4.3.2	Dispositivos tratados com DIO na camada ativa.....	79
4.3.3	Comparação dos dispositivos com e sem DIO na camada ativa. ....	81
Capítulo 5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	85
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	87

## Capítulo 1 APRESENTAÇÃO

Nos últimos anos, o grande aumento populacional e econômico está levando a aumentos inevitáveis no consumo de energia global. O uso de energia em todo o mundo está a caminho de aumentar em cerca de 40% nos próximos 20 anos, e para quase dobrar até 2050. Esta demanda é atendida principalmente a partir de recursos energéticos fósseis, especialmente o carvão, que é um fator contribuinte para o aquecimento global, causado principalmente pela emissão do CO<sub>2</sub> [1].

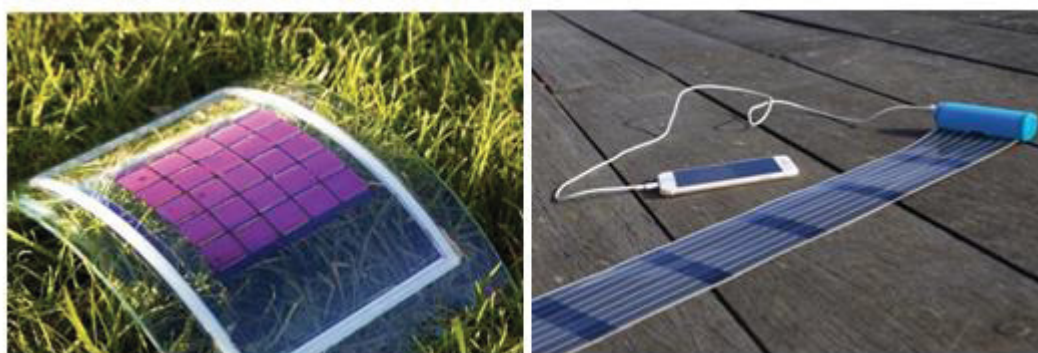
A captação de energia, diretamente da luz solar, usando tecnologia fotovoltaica é considerada como sendo uma das mais importantes formas de lidar com as crescentes necessidades energéticas, proporcionando o fornecimento de energia segura, limpa e sustentável [2,3].

A tecnologia predominante na conversão de energia solar em elétrica nos dias atuais é baseada em materiais inorgânicos, geralmente o silício, são as chamadas células solares inorgânicas. A primeira célula solar inorgânica foi desenvolvida no Laboratório BELL em 1954 e tinha uma eficiência de conversão de potência de 6% [4]. Cinco anos após a invenção da célula solar de silício, o primeiro módulo solar foi utilizado no espaço e em meados da década de 1960 módulos comerciais já estavam disponíveis para uso terrestre, em telhados residenciais [1]. No entanto, estes dispositivos possuem algumas desvantagens: têm de ser produzido a temperaturas muito elevadas, além disso, estes dispositivos são fabricados como painéis pesados e, por conseguinte, são difíceis na integralização de algumas superfícies [5,6].



**Figura 1.1:** Exemplo de painéis solares inorgânicos. Imagens retiradas das referências [7,8].

Células fotovoltaicas constituídas de materiais orgânicos (do inglês, OPV), baseadas em polímeros conjugados, têm atraído interesse notável como uma possível alternativa às tecnologias fotovoltaicas convencionais, inorgânicas [9], devido ao fato de que existe o potencial para fabricação em grandes áreas de substratos flexíveis leves, por processamento em solução, possibilitando a deposição por impressão, além da promessa de baixo custo [3]. O intuito da utilização desses dispositivos não é competir com as células solares de silício, mais sim para ser usado em aplicações específicas, tais como embalagens, roupas, guarda-sóis, teto de carro, entre outros, sendo estes, cobertos de células solares orgânicas finas e flexíveis, que fornecem energia para carregar celulares e outros dispositivos portáteis. Portanto, todos os objetos que são expostos à radiação do sol, podem ser adequados como portadores de dispositivos fotovoltaicos orgânicos [10,11].



**Figura 1.2:** Exemplo de células solares orgânicas flexíveis. Imagens retiradas das referências [12,13].

Células solares orgânicas, baseadas na mistura de polímero conjugado/fulereno tem sido objeto de interesse nos últimos anos. O principal progresso na eficiência de conversão de energia solar foi conseguido com a introdução do conceito de heterojunção de volume (BHJ). A principal característica da BHJ é em relação à existência de uma maior área interfacial entre as fases doadora e aceitadora de elétrons, o que permite a separação de cargas no interior do volume [14].

Enquanto as células solares orgânicas têm todas as vantagens acima descritas, a sua eficiência ainda é muito baixa (em torno de 11%) comparada com dispositivos inorgânicos (acima de 40%) segundo a NREL (*National Renewable Energy Laboratory*) [15].

Apesar de todos os progressos realizados neste domínio, várias questões ainda devem ser abordadas, bem como, a compreensão das propriedades foto-físicas dos dispositivos, a

estabilidade, controle da morfologia, assim como novos materiais devem ser desenvolvidos para atingir eficiências de conversão de potência significativamente mais elevadas [16,17].

A morfologia da camada ativa das células solares BHJ, desempenha um papel crítico que afeta o desempenho dos dispositivos. Os domínios da separação de fases da camada ativa, proporcionam, além das interfaces para a separação de carga dos éxcitons foto gerados, percursos de passagem para o transporte de carga para os respectivos eletrodos, afetando criticamente a performance dos OPVs. Alguns parâmetros podem ser otimizados para maximizar a eficiência dos dispositivos como a escolha de solventes, bem como o tratamento térmico na camada ativa das células e a utilização de solventes aditivos na solução, afetando fortemente a morfologia, a ordem cristalina e a separação de fases da camada fotoativa.

O estudo efetuado nesse trabalho tem o intuito de investigar e controlar a morfologia de células solares orgânicas, na estrutura de heterojunção em volume, onde a camada ativa é composta pelo copolímero poli[2,7- (9,9-bis (2- etilhexil) -dibenzosilole) alt-4,7-bis (tiofen-2-il) benzo-2,1,3-tiadiazol] (PSiF-DBT) misturado com a molécula de [6,6]-Fenil C<sub>71</sub> ácido butírico metil éster (PC<sub>71</sub>BM). Foram fabricados dispositivos sem tratamento térmico, e com a camada ativa tratada termicamente a 100 °C e 200 °C. Como uma forma alternativa do controle morfológico, foi utilizado o solvente aditivo DIO, onde foram fabricados dispositivos sem tratamento térmico e tratado a 100 °C, sendo esta, uma aplicação sem registros publicados no emprego da blenda PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM. Através da investigação das propriedades ópticas, morfológicas e elétricas, foi mostrado que, apesar de todos os esforços para controlar a morfologia dos filmes, o melhor desempenho das células solares orgânicas foi constatado para os dispositivos sem tratamento térmico e sem DIO.

Esta dissertação está organizada como se segue: no capítulo 2 será apresentada uma introdução geral sobre os polímeros conjugados e seu uso em diferentes arquiteturas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, a utilização do fulereno como aceitador de elétrons, a influência da morfologia em células solares, bem como, os parâmetros utilizados para a caracterização elétrica dos dispositivos.

O capítulo 3 descreve os materiais e os procedimentos experimentais utilizados na construção e caracterização dos dispositivos fotovoltaicos estudados.

No capítulo 4 são discutidos os resultados obtidos nas caracterizações ópticas, morfológicas e elétricas dos dispositivos fotovoltaicos, analisando a influência dos tratamentos térmicos e tratamento com aditivo nos filmes.

Por fim, o capítulo 5 traz as considerações finais do trabalho desenvolvido nessa dissertação e as sugestões para trabalhos futuros.

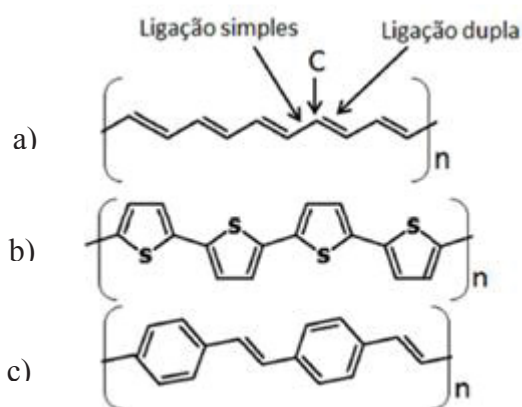
## Capítulo 2 INTRODUÇÃO

Neste capítulo será apresentada uma introdução geral sobre os dispositivos fotovoltaicos orgânicos, enfatizando as principais características dos materiais utilizados como camada ativa de células solares orgânicas. Também serão mostradas diferentes estruturas para a construção dos dispositivos apresentando os princípios de operação e os principais parâmetros empregados na caracterização destes dispositivos.

### 2.1 Polímeros conjugados

Em 1977, Shirakawa, MacDiarmid, e Heeger demonstraram que a condutividade dos polímeros conjugados pode ser controlada através da dopagem, surgindo então um novo campo de pesquisa científica [18]. Essa descoberta possibilitou transformar materiais reconhecidamente isolantes em condutores, gerando um Prêmio Nobel de Química em 2000 [19]. Estes polímeros conjugados têm sido utilizados com sucesso em diversas aplicações, como por exemplo, na camada ativa de diodos emissores de luz (OLEDs) e dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV). Algumas de suas vantagens estão relacionadas ao baixo custo, fácil processamento além de flexibilidade mecânica, resistência ao impacto e transparência óptica [20,21].

Polímeros conjugados são cadeias formadas pela repetição de uma unidade fundamental (monômero), tendo como principal característica a alternância de ligações simples e duplas entre átomos consecutivos de carbono ao longo de toda a cadeia. Essa propriedade é chamada de conjugação.

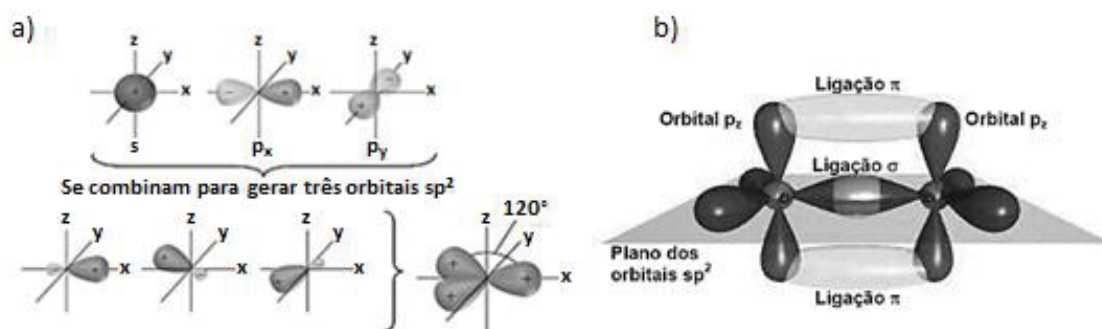


**Figura 2.1:** Estrutura química de alguns polímeros conjugados: a) poliacetileno, b) politiofeno e c) poli(p-fenileno vinileno) [22].



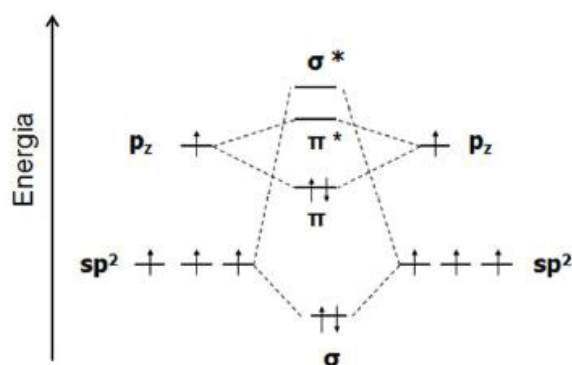
A configuração eletrônica do átomo de carbono, no estado fundamental, é  $1s^2 2s^2 2p^2$ , sendo que a camada de valência é composta por 4 elétrons, dois na camada 2s e dois na camada 2p. Os orbitais da última camada hibridizam como consequência da excitação eletrônica de um ou mais elétrons 2s com o orbital 2p levando a três diferentes estados de hibridização:  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ . Estes orbitais hibridizados estão envolvidos na construção das ligações  $\sigma$  e ligações  $\pi$  [23].

A configuração eletrônica em polímeros conjugados, é descrita pelos orbitais de valência dos átomos de carbono, que apresentam três orbitais híbridos  $sp^2$  (plano xy), cujos lóbulos principais são coplanares formando um ângulo de  $120^\circ$  entre eles, deixando um elétron desemparelhado em cada átomo de carbono, conforme é esquematizado na Figura 2.2 (a), e pelo orbital  $2p_z$  que tem seu eixo em um plano perpendicular ao plano da cadeia, que contém os três orbitais híbridos  $sp^2$ . Deste modo, uma ligação  $\pi$  é formada pela sobreposição dos orbitais  $p_z$  adjacentes e uma ligação  $\sigma$  entre orbitais  $sp^2$  no plano conforme mostrado na Figura 2.2 (b).



**Figura 2.2:** a) Hibridização  $sp^2$  do átomo de carbono, b) Ligação dupla entre dois átomos de carbono onde a ligação  $\pi$  é formada pela sobreposição dos orbitais  $p_z$  adjacentes e a ligação  $\sigma$  entre os orbitais  $sp^2$  no plano [24].

A grande sobreposição dos orbitais atômicos através da ligação  $\sigma$  causa um grande deslocamento da energia do orbital molecular ligante  $\sigma$  (sobreposição construtiva) e antiligante  $\sigma^*$  (sobreposição destrutiva). O orbital molecular ligante no estado fundamental está ocupado por dois elétrons e o antiligante vazio. A sobreposição dos orbitais  $p_z$ , por ser menos intensa, causa um deslocamento menor das energias dos orbitais moleculares ligante  $\pi$  e antiligante  $\pi^*$ .

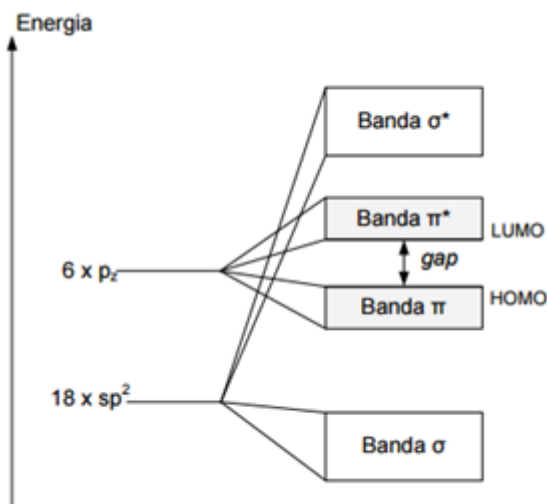


**Figura 2.3:** Desdobramento dos níveis de energia de um diagrama de orbital molecular em uma ligação dupla entre carbonos, onde os orbitais moleculares ligante  $\pi$  e antiligante  $\pi^*$  possuem um deslocamento menor das energias comparado ao orbital molecular ligante  $\sigma$  e antiligante  $\sigma^*$  [22].

A interação de orbitais  $\pi$ , entre várias ligações de carbono ao longo de uma cadeia, gera uma delocalização do elétron e produz uma distribuição de estados eletrônicos como se fosse uma estrutura de banda [25]. A diferença de energia entre o orbital molecular ocupado de maior energia, o orbital ligante  $\sigma$ , e o orbital molecular desocupado de menor energia, o orbital antiligante  $\sigma^*$ , é grande. Já a diferença de energia entre o orbital  $\pi$  ligante e o orbital  $\pi^*$  antiligante, é bem menor. O nível de energia mais baixo no conjunto de orbitais antiligantes  $\pi^*$  é denominado de LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e o nível de energia mais alto no conjunto de orbitais ligantes  $\pi$  é denominada de HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). A energia que separa estas duas bandas é chamada de energia da banda proibida do material ou “*gap*” de energia ( $E_g$ ), que determina em grande parte as propriedades elétricas dos materiais. Na maioria dos polímeros conjugados, esse *gap* está em torno de 1,5 eV e 3,5 eV e assim, são frequentemente chamados de semicondutores orgânicos. Devido a essa característica, ocorrem facilmente transições eletrônicas entre os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$ , inclusive produzidas por excitações ópticas, podendo absorver e emitir luz na faixa do espectro visível, devido ao relaxamento do estado excitado.

Como o *gap* de um sistema conjugado depende do seu tamanho, qualquer perturbação da conjugação do polímero ao longo de sua cadeia, como por exemplo, defeitos estruturais e impurezas, podem alterar as posições do HOMO e do LUMO, portanto, polímeros conjugados estão sujeitos a uma desordem energética, e a densidade de estados desses sistemas é frequentemente aproximada por uma distribuição Gaussiana [26].

A fim de comparações entre semicondutores orgânicos e inorgânicos, a interação entre os orbitais ligantes  $\pi$  (HOMO) assemelha-se à banda de valência e a interação entre os orbitais antiligantes  $\pi^*$  (LUMO) assemelha-se à banda de condução dos semicondutores inorgânicos cristalinos, conforme ilustrado na Figura 2.4. A absorção de fótons em materiais inorgânicos produz cargas livres que podem ser transportadas facilmente para a banda de condução, sendo estes os portadores de buracos, e na banda de valência os portadores de elétrons. Já em materiais orgânicos, a absorção de fótons leva à formação de pares elétron-buraco fortemente ligados por uma atração Coulombiana chamada de éxcitons. Isso se dá à baixa constante dielétrica relativa dos materiais orgânicos ( $\epsilon_r = 2-4$ ) uma vez que a energia potencial experimentada pelo elétron e pelo buraco é inversamente proporcional à constante dielétrica [27]. A energia típica de ligação do éxciton está na faixa de 0,3 eV e 1 eV [28].



**Figura 2.4:** A sobreposição entre os orbitais  $\pi$  e a sobreposição entre os orbitais  $\pi^*$  dos átomos de carbono produzem uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelham a uma estrutura de bandas, formando o HOMO e o LUMO [24].

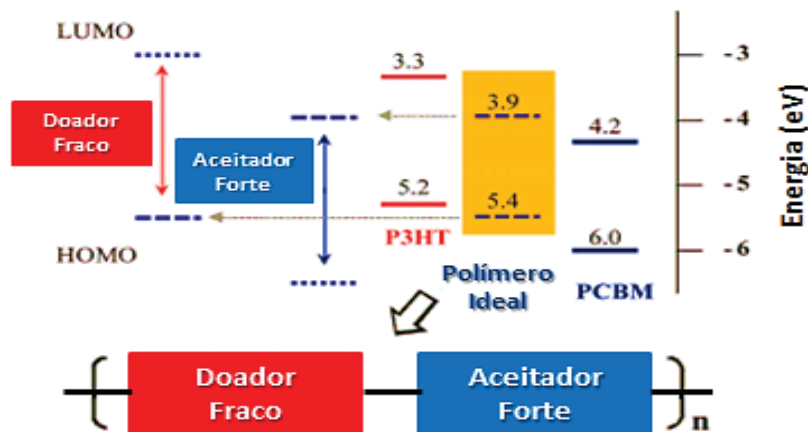
Em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, os polímeros conjugados são frequentemente utilizados como doadores de elétrons. O doador mais conhecido e estudado durante muitos anos foi o P3HT, na qual a eficiência de conversão de potência ficou em torno de 5 % [29,30]. No entanto, a melhoria do seu desempenho é intrinsicamente dificultada pelo estreito espectro de absorção (300-650 nm), pelo bandgap do material que restringe a fração de fótons absorvidas e pela posição do seu HOMO ( $\sim 5,1$  eV). Com isso, nos últimos anos, têm sido

dedicados estudos voltados no desenvolvimento de novos polímeros conjugados, com pequenos *bandgap* ( $< 2$  eV) para tornar mais eficientes as células solares orgânicas [31,32].

### 2.1.1 Copolímeros

Dentro da classe de polímeros conjugados, é possível destacar os copolímeros que são formados a partir de dois ou mais monômeros diferentes. Recentemente copolímeros conjugados utilizando a abordagem doador/aceitador (D/A) têm se mostrado promissores em células solares orgânicas, devido à melhoria da capacidade de absorção de radiação solar e a mobilidade de carga.

Os copolímeros D/A possuem como características a alternância de unidades doadoras e aceitadoras de elétrons. Essa característica tem sido provada ser uma abordagem eficaz para reduzir o gap dos copolímeros através da transferência de carga interna. Para reduzir simultaneamente o nível de energia HOMO e o *gap*, a estratégia é incorporar um “doador fraco” e um “aceitador forte”, como mostrado na Figura 2.5. O doador fraco deve ajudar a manter um baixo nível de energia HOMO, enquanto o aceitador forte deve reduzir o gap via transferência interna de carga [33,34].



**Figura 2.5:** Conceito de copolímero doador/aceitador com os níveis de energia, adaptado de [34].

Dentro da classe de copolímeros, se destacam aqueles que possuem um heteroátomo pesado formando a ponte entre a cadeia conjugada e a cadeia lateral não conjugada. Em particular, os copolímeros que possuem átomos de silício para fazer essa ponte, se mostram muito promissores para a camada ativa em células solares orgânicas, devido a uma maior cristalinidade e um melhor empilhamento entre cadeias, comparado com copolímeros análogos, mas com ponte de carbono [35,36].

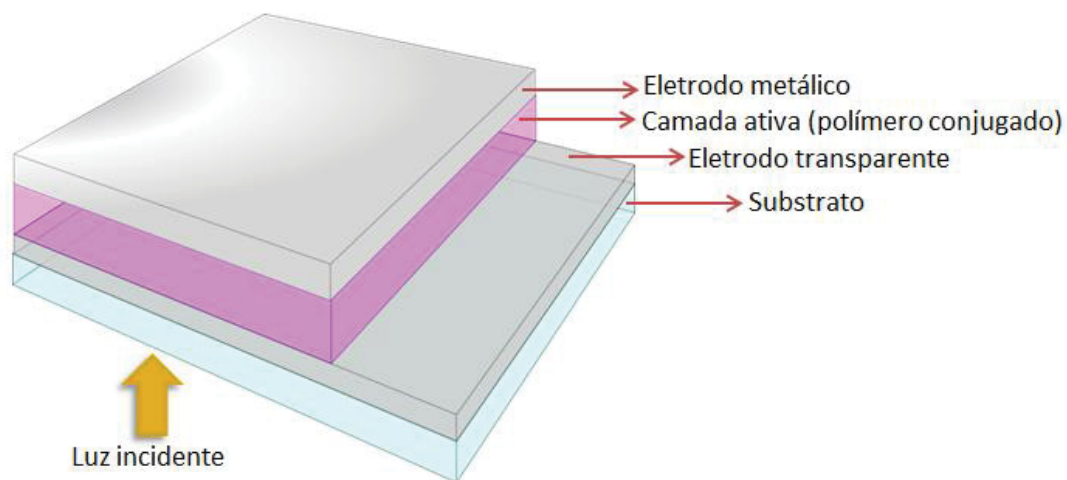
Neste trabalho, foi utilizado um copolímero que contém um átomo de silício ligando a cadeia conjugada à cadeia lateral, o poli[2,7- (9,9-bis (2- etilhexil) -dibenzosilole) alt-4,7-bis (tiofen- 2-il) benzo-2,1,3-tiadiazol] (PSiF-DBT) como material doador de elétrons na camada ativa de células solares orgânicas, sendo melhor discutido posteriormente.

## 2.2 Dispositivos fotovoltaicos orgânicos

Dispositivos fotovoltaicos orgânicos se tornaram promissores pelo potencial de serem flexíveis e semitransparentes, pelo baixo custo de processamento e fácil integração em uma ampla variedade de dispositivos, reduzindo significativamente os custos em comparação com dispositivos fotovoltaicos tradicionais [37–40].

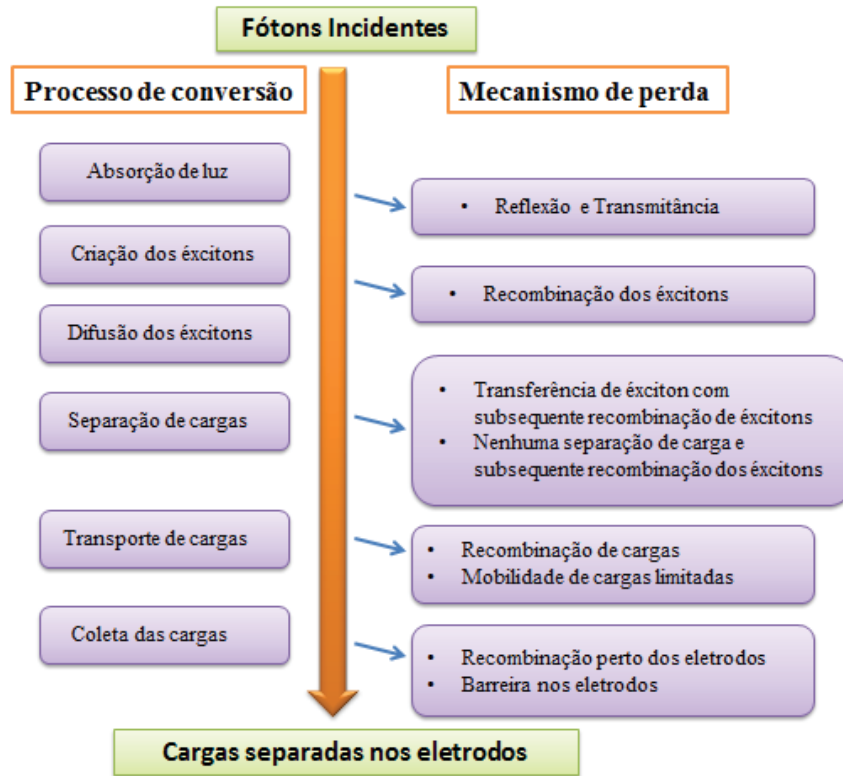
### 2.2.1 Princípio de operação

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos são constituídos em geral, por uma camada orgânica de absorção de luz, ensanduichada entre dois eletrodos com funções trabalhos assimétricos. O óxido de índio estanho (ITO, do ingles *Indium Tin Oxide*) e o óxido de estanho dopado com flúor (FTO, do ingles *Tin Oxide doped with Fluorine*) são geralmente utilizados como um dos eletrodos, sendo estes, (semi)-transparentes para que uma quantidade máxima de luz chegue à camada ativa. Estes são chamados de coletores de buracos, ou seja, ânodo. O outro eletrodo pode ser composto de alumínio, cálcio, magnésio ou ouro, tendo como função coletar os elétrons, portanto, são os cátodos [41,42].



**Figura 2.6:** Estrutura de um dispositivo fotovoltaico orgânico composto por um polímero conjugado como camada ativa.

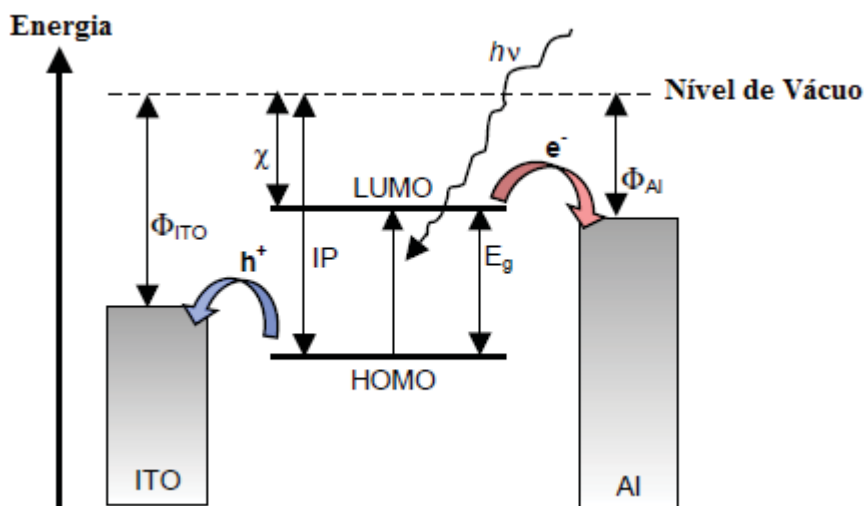
O processo de conversão de energia luminosa em energia elétrica é mostrado na Figura 2.7, que também traz as informações do mecanismo de perda associada, que está relacionada com a diminuição da eficiência em dispositivos fotovoltaicos orgânicos [41,43,44].



**Figura 2.7:** Esquema do processo de conversão e do mecanismo de perda de células solares orgânicas. Adaptado de [43].

Quando a luz é absorvida, um elétron é promovido de um nível de energia do orbital mais alto ocupado (HOMO) para o nível do orbital mais baixo desocupado (LUMO) formando um par elétron-buraco, também chamados de éxcitons, que são ligados por uma força coulombiana. Isso só ocorre quando o material semiconductor absorve fótons com energia maior ou igual ao gap do material ( $E_g$ ). É necessário que os éxcitons gerados sejam dissociados na forma de cargas livres. Essas cargas, em seguida, precisam viajar para os respectivos eletrodos do dispositivo, os buracos para o ânodo e elétrons para o cátodo, como é mostrado na Figura 2.8. A fim de conseguir a separação da carga para produzir corrente elétrica, é necessário um campo elétrico alto, encontrados próximos às interfaces polímero/metal, que é fornecida pelas assimetrias de energia de ionização/função trabalho dos eletrodos. Esta assimetria é a razão pela qual o fluxo de elétron é mais favorecido do eletrodo

de baixa função trabalho para o eletrodo de função trabalho elevada (polarização direta), um fenômeno conhecido como retificação.



**Figura 2.8:** Diagrama de níveis de energia para um dispositivo fotovoltaico orgânico. Após a irradiação 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 (Al) e buracos, pelo ânodo (ITO). Na figura,  $\Phi_{ITO}$  e  $\Phi_{Al}$  são as funções trabalhos do ânodo e do cátodo respectivamente,  $\chi$  é a eletroafinidade,  $IP$  é o potencial de ionização e  $E_g$  a energia de banda proibida. Adaptado de [41].

Como muitas vezes os fótons geram éxcitons fortemente ligados, que por sua vez, não ocorre à dissociação em cargas livres, os primeiros dispositivos, que foram construídos em um formato monocamada, ou seja, a camada fotossensível é composta por apenas um material (Figura 2.6), tiveram eficiência de conversão de energia muito abaixo de 1% para o espectro solar [45]. A fim de melhorar o desempenho dos dispositivos, outras estruturas foram criadas, como por exemplo, as heterojunções, que são estruturas que possuem duas camadas de semicondutores orgânicos. As heterojunções são subdivididas em bicamada e de volume.

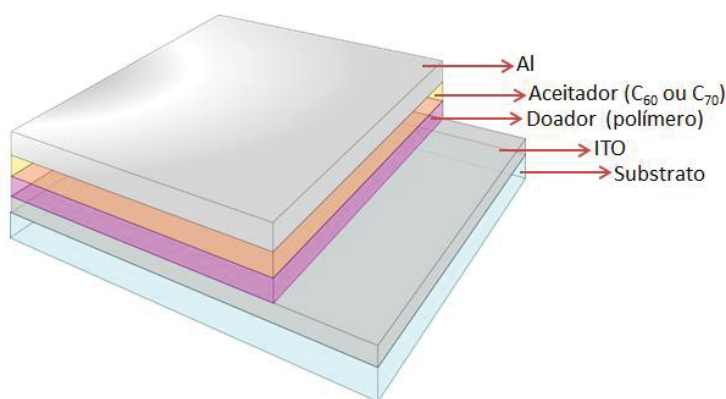
### 2.3 O conceito de heterojunção

A ideia por trás de uma heterojunção é usar dois materiais com diferentes afinidades eletrônicas e potenciais de ionização, favorecendo a dissociação do éxciton: o elétron será aceito pelo material com a maior afinidade de elétron e os buracos por um material com o potencial de ionização inferior.

### 2.3.1 Heterojunção em bicamada

A introdução de uma segunda camada de semiconductor orgânico foi um salto em termos da eficiência de conversão de energia comparada com estruturas em monocamadas. A primeira célula solar orgânica de heterojunção em bicamada foi apresentada por Tang em meados da década de 1980 atingindo uma eficiência de conversão de potência de 1 % [46].

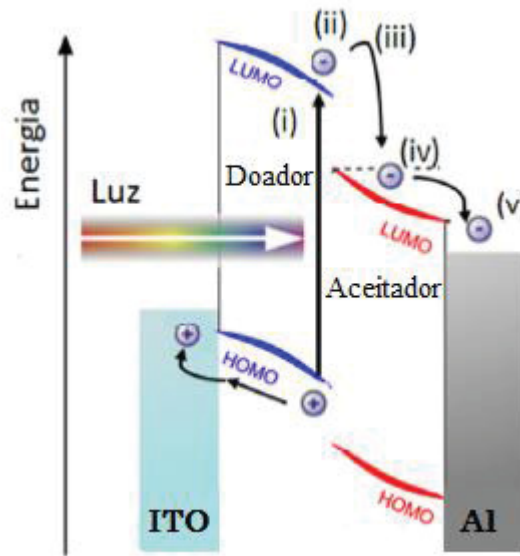
Um dispositivo em bicamada é construído usando dois materiais orgânicos com diferentes valores de eletroafinidade: um desses materiais é doador de elétrons e o outro, aceitador, como é mostrado na Figura 2.9.



**Figura 2.9:** Estrutura de um dispositivo em heterojunção em bicamada onde a camada fotossensível é composta por um doador e um aceitador de elétrons.

A Figura 2.10 ilustra o processo de transferência de carga. Em dispositivos de bicamada, os éxcitons foto gerados podem difundir dentro do doador no sentido da interface planar com o segundo material, o aceitador, o que é normalmente escolhido para ser fortemente eletronegativo. O material aceitador fornece a energia necessária para o éxciton ser separado, assim o elétron pode ir para um estado de energia muito menor dentro do aceitador. Esta transferência de carga dissocia o éxciton, os elétrons se movem para o material aceitador, ao passo que o buraco permanece no doador. Esta transferência de carga, ou transferência de elétrons, é muito rápida. Com efeito, verificou-se ser mais rápido do que 100 fs em sistemas doador/aceitados [45]. Esse processo é mais rápido do que qualquer processo de recombinação ou decaimento.





**Figura 2.10:** Diagrama de energia ilustrando o processo de transferência de carga que ocorre na interface D/A. Os éxcitons formados por excitação óptica (i) no material doador, difundem até encontrar a interface D/A (ii). O elétron é transferido para o material aceitador, enquanto o buraco permanece no material doador (iii). O elétron é transportado entre moléculas do material aceitador (iv), assim como os buracos são transportados no material doador, até serem coletados pelos respectivos eletrodos (v). Figura adaptada de [45].

Um dos aceitadores mais usados em heterojunção de bicamada é a molécula de fulereno  $C_{60}$ . Além de ter uma elevada afinidade de elétrons, o  $C_{60}$  é bastante transparente e também tem condutância de elétrons ( $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ). O primeiro relato do uso de  $C_{60}$  em células solares orgânicas veio em 1993 por Sariciftci et al [47].

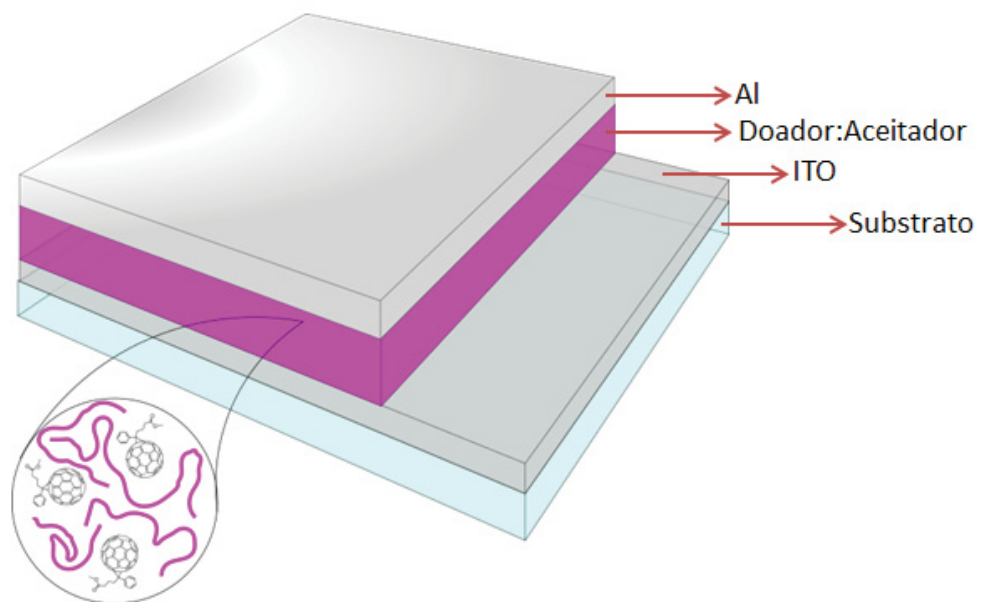
O fator limitante dos dispositivos construídos no formato de heterojunção de bicamada, é que, para uma completa absorção da luz incidente, a espessura da camada do material absorvente deve ser da ordem do comprimento de absorção, de aproximadamente 100 nm. Este é muito mais do que o comprimento de difusão dos éxcitons, cerca de 10 nm em polímeros desordenados e semicristalinos e pequenas moléculas. Neste exemplo, talvez 100 % da entrada fótons (dentro da banda de absorção) pode ser absorvido, mas apenas 10 % destes, poderiam chegar à interface doador/receptor, e ser dissociada em pares de transportadores de carga. Como na maior parte do éxciton, o comprimento de difusão é muito menor do que o comprimento de absorção, o potencial da célula solar bicamada se torna bastante limitada.

Este problema pode ser superado através da mistura do doador com o aceitador de elétrons, um conceito chamado de heterojunção em volume [41,45].

### 2.3.2 Heterojunção em volume

O conceito de heterojunção em volume (BHJ) foi introduzido em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, para resolver o limitado comprimento de difusão do éxciton que tinha sido um problema para células solares orgânicas anteriormente relatadas. Este conceito foi demonstrado pela primeira vez por Hiramoto et al, e a primeira heterojunção de volume eficiente, foi realizada de forma independente em 1995 pelos grupos de Heeger e Friend com a mistura de polímero/fulereno e polímero/polímero respectivamente [48–50]. Cerca de 20 anos mais tarde, uma eficiência de conversão de potência (*PCE*) de 10 % a 11 % foi alcançado em laboratórios, em um sistema de polímero/fulereno [51].

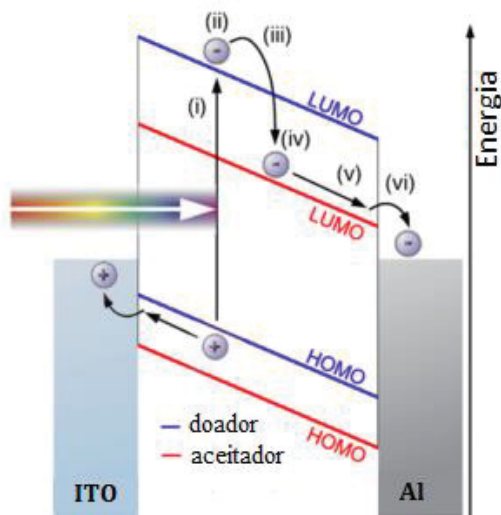
Esta estrutura oferece uma junção distribuída entre o material doador e o aceitador: ambos os componentes se interpenetram, de modo que a interface entre eles não é mais plana como na estrutura bicamada, mas neste caso, espacialmente distribuída conforme ilustrado na Figura 2.11, de modo que a interface doador/aceitador está dentro de uma distância menor do que o comprimento de difusão do éxciton. Como a interface está dispersa por todo o volume, reduzindo o comprimento de difusão do éxciton, todos os éxcitons idealmente serão dissociados dentro do seu tempo de vida [52].



**Figura 2.11:** Estrutura de um dispositivo heterojunção de volume, onde a camada ativa é constituída de uma mistura dos materiais, doador e aceitador de elétrons.

Em uma BHJ, a luz é absorvida pelo material doador, neste caso um polímero, e um éxciton é criado. Este éxciton é dissociado em uma interface doador/aceitador, espacialmente

separando o elétron do buraco que estão agora em dois meios diferentes. Em seguida, as cargas são transportadas através das respectivas redes de percolação aos eletrodos, conforme esquematizado na Figura 2.12 [49].



**Figura 2.12:** Diagrama de energia de um dispositivo heterojunção de volume. Os éxcitons formados por excitação óptica no material doador (i) difundem até encontrar a interface D/A (ii). Ocorre a dissociação dos éxcitons por transferência de elétrons para as moléculas aceitadoras (iii). O elétron é transportado entre moléculas aceitadoras (iv e v) até ser coletado pelo eletrodo, assim como os buracos são transportados no material doador, gerando a fotocorrente (vi). Adaptado de [45].

Várias moléculas aceitadoras foram testadas em BHJ, entre eles, polímeros conjugados, fulereno, nanotubos de carbono. Para melhorar a eficiência dos dispositivos e tendo em vista que os fulerenos possuem baixa solubilidade na maioria dos solventes orgânicos, um número significativo de derivados  $C_{60}$  e  $C_{70}$  foram sintetizados a fim de melhorar a processabilidade, variar os níveis do HOMO e LUMO e influenciar a morfologia em misturas com polímeros conjugados, sendo estes derivados, os melhores materiais relatados até o momento na melhora dos dispositivos em heterojunção de volume. Dentre eles, é possível destacar o  $PC_{61}BM$  e o  $PC_{71}BM$  [53].

BHJ tem a vantagem de ser capaz de dissociar éxcitons de uma forma eficiente ao longo de toda a extensão da célula solar, gerando assim pares elétrons/buracos ao longo do filme. As desvantagens estão no fato de ser muito difícil separar os pares elétrons/buraco em transportadores de carga, sendo que os mesmos estão ainda fortemente ligados pelo aumento da desordem, sendo que a percolação para os contatos nem sempre é dada pela mistura de materiais desordenados. Além disso, esta característica pode facilitar a recombinação dos

portadores de carga [53]. Contudo, os efeitos positivos sobre o desempenho do dispositivo superam os inconvenientes. Para uma célula solar de BHJ eficiente, um bom controle da morfologia é muito importante. Métodos bastante simples de otimização foram realizados com sucesso na última década. A escolha de solventes, bem como o tratamento térmico das células e a utilização de aditivos, conduzem a uma estrutura interna mais favorável, tendo em conta a dissociação dos pares de elétrons/buraco e o subsequente transporte de carga [17,40,49].

Neste trabalho serão apresentados os resultados de dispositivos fotovoltaicos, baseados na estrutura de heterojunção de volume, utilizando como doador de elétrons o polímero PSiF-DBT e como aceitador um derivado do fulereno, o PC<sub>71</sub>BM.

## 2.4 Influência da morfologia em BHJ

Desde a introdução do conceito de BHJ em meados dos anos 90, muitos estudos dirigidos na investigação do controle da morfologia, e também no desenvolvimento de novos polímeros com baixo *bandgap* tem sido feito. Como resultado, uma melhoria significativa da eficiência de conversão de potencia foi feita em células solares BHJ na última década [17,54].

Tradicionalmente a microscopia eletrônica serviu como uma ferramenta de exploração para a morfologia de dispositivos em heterojunção de volume, principalmente na forma de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em conexão com difração de elétrons com área selecionada (SAED), microscopia eletrônica de varredura (SEM) tendo como eficácia a resolução da estrutura fina do compósito polímero: fulereno, além da microscopia de força atômica (AFM), especialmente no modo não contato, na investigação topográfica do filme [55].

A nanomorfologia é um fator crítico que afeta o desempenho de células solares orgânicas. O dispositivo é regido pela necessidade de dissociar éxcitons fotogerados e a necessidade de transportar ambos os tipos de portadores para os respectivos eletrodos. Sobre tudo, vários parâmetros podem ser controlados para uma melhoria na morfologia durante a fabricação do filme e por meio de tratamentos. Experimentalmente os seguintes parâmetros foram identificados como sendo o mais significativo na influência sobre a morfologia [14,17,55–57]:

- **Estrutura química:** O princípio da estrutura química de um polímero conjugado define a estrutura de banda eletrônica, a mobilidade dos portadores de carga e a amplitude da absorção. A mudança de um átomo pode alterar drasticamente o

desempenho fotovoltaico. Além disso, alguns parâmetros como tipo de cadeias laterais e o peso molecular influenciam a evolução morfológica e, por conseguinte, o desempenho de células solares orgânicas.

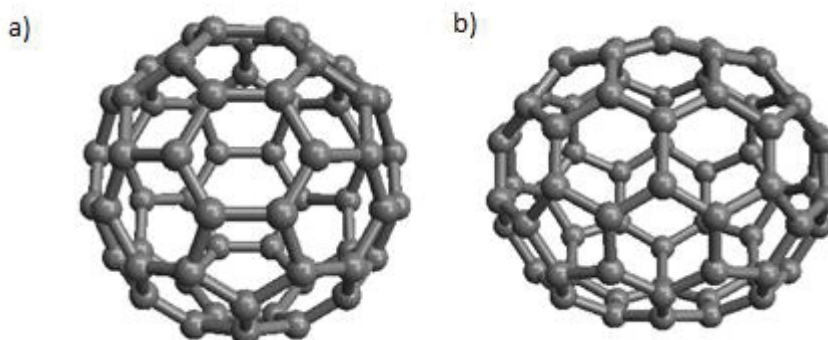
- **Solvente:** Em geral, os métodos de processamento de solução baseada em solventes tem um grande impacto sobre a morfologia resultante. Os parâmetros importantes são a temperatura de ebulição, a taxa de evaporação, a viscosidade e a solubilidade dos polímeros utilizados. A tendência na escolha do solvente vai em direção a solventes com elevado ponto de ebulição. Devido à baixa taxa de evaporação destes solventes, o tempo de secagem é aumentado e os polímeros mostram maior ordenação. Com a combinação de diferentes solventes um controle mais preciso de tempo de secagem é possível.
- **Proporção da mistura:** Para as misturas de polímeros, a estrutura correspondente depende fortemente da relação dos componentes envolvidos. O objetivo geral para os sistemas de heterojunção de volume é a obtenção de uma rede com caminhos de percolação para o transporte dos portadores de carga, com um tamanho da estrutura do comprimento de difusão dos éxcitons de forma a aperfeiçoar a separação do éxciton.
- **Tratamentos:** Para atingir o alto desempenho de células solares orgânicas, tratamento térmico e com aditivos são essenciais para a maioria dos sistemas. Além disso, o aumento da cristalinidade dos componentes individuais fornece uma maior mobilidade dos portadores de carga. A metodologia de usar solventes aditivos é bastante promissora por contornar a necessidade de otimização pós-deposição através de tratamentos térmicos, e foi primeiramente demonstrado utilizando o polímero PCPDTBT, desenvolvido por Konarka. Foi mostrado que a incorporação de uma pequena porcentagem de solvente aditivo na solução, resultou em uma quase duplicação da eficiência do dispositivo de 3,2 % para 5,5 % [58]. Alguns critérios são essenciais na escolha do aditivo como: o ponto de ebulição precisa ser mais alto que do solvente original utilizado devendo ser um solvente fraco para o polímero conjugado e um solvente melhorado para o fulereno [59]. O solvente aditivo utilizado neste trabalho foi o 1,8-Diiodoactano (DIO) e será melhor explicado posteriormente.

Portanto, um dos maiores objetivos no controle da morfologia é entender melhor os parâmetros de controle dos materiais, que regem a separação de fase, podendo assim,

aperfeiçoar os mesmos a partir de, por exemplo, sínteses de novos materiais, controlando a nano-estrutura dos filmes e desenvolvendo células solares orgânicas mais eficientes.

## 2.5 Fulereño

A molécula de fulereno foi descoberta em 1985 por Kroto et al [60], durante uma pesquisa destinada a compreender os mecanismos pelos quais moléculas de carbono de cadeia longa são formadas no espaço interestelar gerando um Prêmio Nobel de Química em 1996 [61]. Essa molécula apresenta uma estrutura semelhante a uma bola de futebol, numa forma geométrica icosaédrica, apresentando 32 faces, 20 hexagonais e 12 pentagonais (Figura 2.13 (a)) cujo diâmetro é de aproximadamente 10 Å [60]. Foi chamada inicialmente como buckminsterfullerene e é conhecida atualmente como fulereno  $C_{60}$ .



**Figura 2.13:** Estrutura química dos fulerenos: (a)  $C_{60}$  e (b)  $C_{70}$ . Retirado das referências [62,63].

O fulereno  $C_{60}$  apresenta muitas propriedades importantes: é um sólido orgânico molecular, semicondutor na sua forma pura, podendo ter caráter metálico dependendo da temperatura e do grau de dopagem [64].

Com a descoberta da transferência de elétrons fotoinduzida ultrarrápida de polímeros conjugados para o  $C_{60}$ , abriu-se uma nova linha de pesquisa direcionada nas aplicações em dispositivos fotovoltaicos, sendo este o material mais utilizado como aceitador de elétrons em células solares orgânicas, devido à sua elevada afinidade de elétrons e boa disponibilidade [65]. No entanto, sua baixa absorção na maior parte do espectro solar, limita seu potencial [66].

Com uma forte absorção na faixa do visível que leva a uma maior geração de éxcitons, aumentando a fotocorrente, o  $C_{70}$  se tornou um material promissor [67]. Em comparação com o  $C_{60}$ , o  $C_{70}$  possui em sua estrutura, alguns anéis hexagonais adicionais ao longo de uma

linha equatorial tornando sua estrutura mais alongada, conforme ilustrado na Figura 2.13 (b) [68].

O fulereno é um material solúvel em solventes orgânicos, mas nem sempre nos solventes desejados para os polímeros conjugados, e também, nem sempre são suficientemente solúveis para permitir estequiometrias desejadas na mistura doador/aceitador. A fim de superar este problema, síntese de derivados de fulereno, com uma maior solubilidade levou ao [6,6]-Fenil C<sub>61</sub> ácido butírico metil éster (PC<sub>61</sub>BM) derivado do C<sub>60</sub>, e ao [6,6]-Fenil C<sub>71</sub> ácido butírico metil éster (PC<sub>71</sub>BM) derivado do C<sub>70</sub>, tendo como característica uma simetria reduzida em comparação com o PC<sub>61</sub>BM permitindo mais transições ópticas e assim, a absorção de luz visível é consideravelmente aumentada tornando o aceitador mais popular utilizado em dispositivos fotovoltaicos orgânicos na estrutura de heterojunção de volume (que será explicado com mais detalhes no capítulo seguinte) [49,51,69].

## 2.6 Caracterização de dispositivos fotovoltaicos

Para caracterizar e comparar diferentes dispositivos fotovoltaicos, vários parâmetros são essenciais para determinar seu desempenho. Através da curva característica  $J$ - $V$  algumas quantidades podem ser obtidas como: tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), densidade de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ), fator de preenchimento ( $FF$ ) e eficiência de conversão de potência ( $\eta$ ). Já através da resposta espectral ou espectro dinâmico é possível determinar o IPCE (*Incident Photon Converted in Electron Efficiency*). Todos esses parâmetros serão melhor discutidos a seguir.

### 2.6.1 Radiação Solar

A energia radiante do sol é vital para a vida em nosso planeta. Ela determina a temperatura da superfície da Terra, bem como, fornece praticamente toda a energia para os processos naturais, tanto na sua superfície como na atmosfera [43].

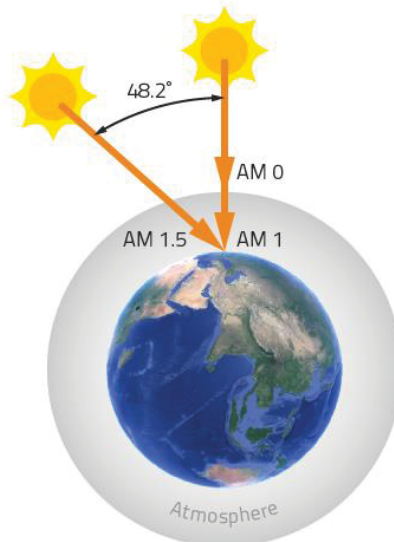
A luz emitida pelo sol cobre um largo espectro de radiação eletromagnética, particularmente da luz ultravioleta até o infravermelho. Durante sua viagem através da atmosfera da Terra sua composição é mudada, ou seja, é como se a luz solar fosse filtrada. Isso é causado por substâncias como O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>. A quantidade pela qual cada frequência é transmitida depende em grande parte do ângulo e comprimento pelo qual a luz viaja através da atmosfera. Isto difere para cada tempo e lugar na Terra [70].



Com o objetivo de permitir a comparação de eficiências de conversão de potência entre diferentes células solares, foi introduzido um conceito chamado espectro padrão, conhecido como espectro óptico de massa de ar (AM  $x$ ), no qual  $x$  é definido pela razão entre o comprimento do caminho que a luz viaja do sol até a posição do observador, e o menor caminho possível quando a luz está exatamente no zênite.

Conforme mostrado na Figura 2.14, o espectro AM 0 corresponde a radiação fora da atmosfera da Terra e o espectro AM 1 é quando a luz solar atinge a superfície da Terra com incidência direta.

Para a caracterização de células solares, é utilizado como espectro padrão o AM 1.5, correspondente a luz solar que atinge a superfície terrestre com um ângulo de incidência igual a  $48,2^\circ$  em relação à incidência direta, com uma intensidade média de  $100 \text{ mW/cm}^2$ .



**Figura 2.14:** Definição do espectro óptico AM 0, AM 1 e AM 1.5. Figura extraída de [70].

### 2.6.2 Densidade de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ )

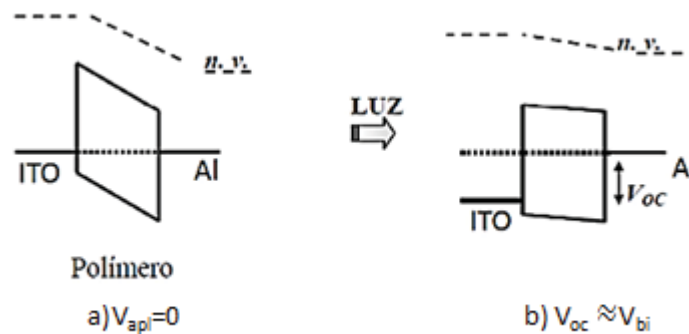
A densidade de corrente ( $J$ ) é definida como a razão entre a corrente do circuito ( $I$ ) por unidade de área ( $A$ ). A densidade de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ) é o valor máximo de densidade de corrente que pode ser obtido em um dispositivo sem a aplicação de tensão ( $V = 0$ ), quando o dispositivo está submetido a uma iluminação.  $J_{sc}$  está diretamente relacionada com a eficiência de conversão de fótons em portadores de cargas livres e com a mobilidade dos portadores de cargas nos materiais.

### 2.6.3 Tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ )

Um dos parâmetros fotovoltaicos básicos que influenciam o desempenho de células solares orgânicas é a tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ). Quando os eletrodos são colocados em



contato com a camada ativa, ocorre um balanceamento de cargas. Quando o equilíbrio é atingido, o potencial eletroquímico dos eletrodos se iguala, criando um campo elétrico no interior do dispositivo, como mostrado na Figura 2.15 (a). Sob iluminação e após a dissociação dos éxcitons, os portadores de carga são transportados até os eletrodos devido à presença do campo elétrico interno (campo elétrico de *built in*). Isso fará com que o potencial químico do cátodo aumente e o potencial químico do ânodo diminua, atingindo uma condição próxima de banda plana (Figura 2.15 (b)), criando assim, uma diferença de potencial chamada de  $V_{oc}$ . A situação quando é atingida uma condição igual à banda plana é dada somente a temperaturas muito baixas.



**Figura 2.15:** Diagrama de níveis de energia para um dispositivo na estrutura ITO/polímero/ Al: a) na ausência de iluminação há o alinhamento dos potenciais eletroquímicos e b) sob iluminação, a tensão de circuito aberto é aproximadamente o valor do potencial de *built in*. ( $n.v$  significa nível de vácuo) [23].

Um parâmetro essencial para dispositivos fotovoltaicos de filmes finos, que influencia a dissociação, transporte e coleta das cargas, é o potencial de *built in* ( $V_{bi}$ ). Este potencial é definido como a diferença de função trabalho entre os eletrodos, ou seja, é o potencial intrínseco do dispositivo. 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* ( $V_{oc} \approx V_{bi}$ ). Em temperatura ambiente, a condição de banda plana não é totalmente atingida e uma pequena correção deve ser adicionada ao  $V_{oc}$  para obter  $V_{bi}$ .

No caso de dispositivo monocamada, a  $V_{oc}$  está relacionada com a diferença entre as funções trabalho dos eletrodos. Para dispositivos com interface doador/aceitador, a tensão de circuito aberto tem sido demonstrada em vários trabalhos que, está relacionada com a

diferença de energia entre o HOMO do material doador e o LUMO do material aceitador [71–73], podendo ser estimada através de:

$$V_{oc} = \frac{1}{e} (E_{HOMO}^{Doador} - E_{LUMO}^{Aceitador}) - 0,3 \quad \text{Eq. 01}$$

Onde  $e$  é a carga elementar e 0,3 é um fator empírico. Esta expressão foi deduzida baseada em uma pesquisa utilizando um total de 26 diferentes células solares orgânicas na estrutura de heterojunção de volume [72].

Para a obtenção de dispositivos mais eficientes, a relação entre o  $V_{oc}$  e a interação entre os materiais, doador e aceitador, deve ser melhor investigada, como será demonstrada posteriormente.

#### 2.6.4 Curva característica ( $J-V$ )

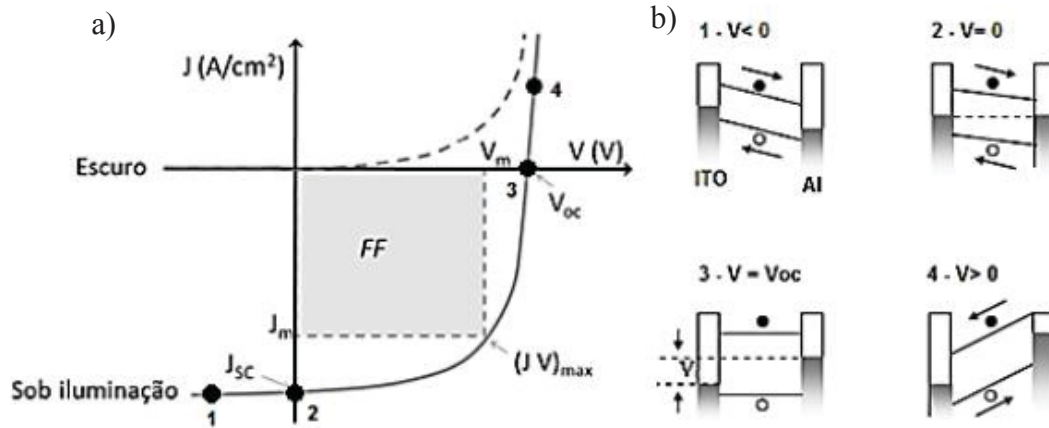
A resposta elétrica de um dispositivo fotovoltaico é obtida através da curva característica de densidade de corrente versus tensão aplicada ( $J-V$ ). A Figura 2.16 (a) mostra uma curva característica hipotética para um dispositivo no escuro e sob iluminação, sendo esta uma representação para o comportamento mais próximo do ideal em células solares.

A curva no escuro representa a resposta para um diodo retificador onde há corrente elétrica apenas para a tensão direta, ou seja, o eletrodo de maior função trabalho (Al) é polarizado positivamente e o eletrodo de menor função trabalho (ITO) é polarizado negativamente.

Na curva sob iluminação estão representadas, a tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) e a densidade de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ). Esta curva é deslocada para o terceiro e quarto quadrante onde  $J < 0$ , pois a absorção dos fótons provenientes da radiação promove a produção de pares elétron-buraco que geram uma corrente contrária à corrente de escuro, e a contribuição desses pares para corrente é importante e é responsável pelo deslocamento da curva.

A Figura 2.16 (b) mostra o comportamento da curva sob iluminação através das representações em diagramas de níveis de energia, considerando bandas planas e negligenciando efeitos de carga espacial. Assume-se que a dissociação dos éxcitons ocorre em toda a camada ativa e a inclinação das bandas representam campos elétricos homogêneos que direcionam as cargas aos respectivos eletrodos. Em (1) o dispositivo recebe tensão negativa,

em (2) não há tensão aplicada no dispositivo, ou seja,  $V=0$ , neste caso obtém-se o  $J_{sc}$ , em (3) a tensão aplicada é igual ao  $V_{oc}$ , e em (4) a tensão aplicada é maior que o  $V_{oc}$ .



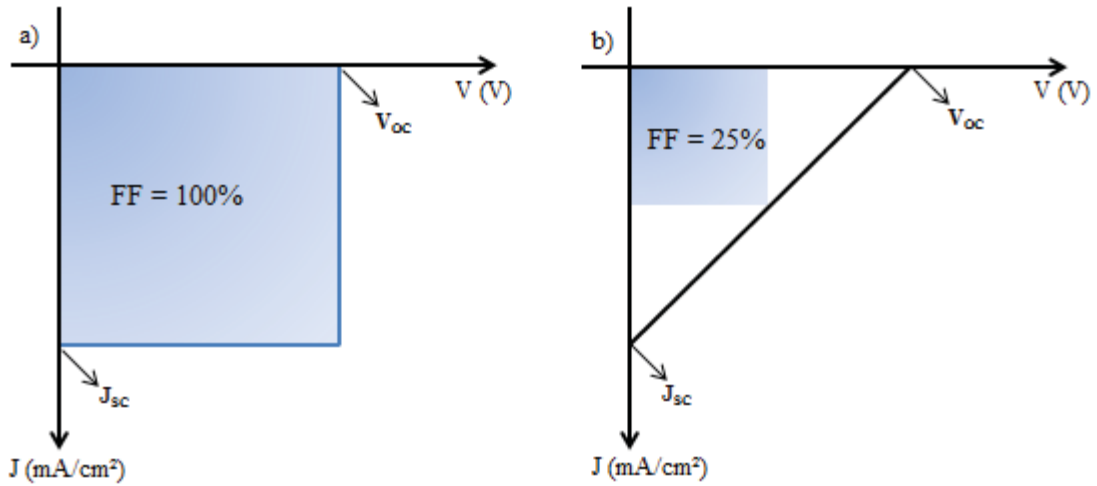
**Figura 2.16:** a) Curva característica de um dispositivo fotovoltaico ideal, no escuro e sob iluminação, indicando os parâmetros  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  e  $FF$  adaptado de [64]. b) Diagrama de nível de energia para as situações de 1-4 [43].

### 2.6.5 Fator de preenchimento ( $FF$ )

O fator de preenchimento ( $FF$ ) é a quantidade máxima de energia elétrica extraída de uma célula, podendo ser definido através da razão entre a potência máxima  $(JV)_{max}$  fornecida pelo dispositivo e a potência nominal  $(J_{sc}V_{oc})$  do mesmo, indicadas na Figura 2.16 (a), ou seja:

$$FF = \frac{(JV)_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \quad \text{Eq. 02}$$

O fator de preenchimento é dependente da curva  $J$ - $V$  sob iluminação. 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  $(J_{sc}V_{oc})$  fornecendo assim um  $FF = 1$  (ou 100 %). Esta situação está representada na Figura 2.17 (a). O aumento das resistências de contato e da espessura da camada ativa (aumento da resistência interna) leva a um aumento da resistência em série do dispositivo. Assim, a célula sob iluminação, comporta-se como um resistor e apresenta uma relação linear entre a corrente e a tensão aplicada, representada na Figura 2.17 (b). Neste caso, o  $FF$  é igual a 0,25 ou 25 %.



**Figura 2.17:** Representação da curva  $J$ - $V$  apresentando o fator de preenchimento: a) dispositivo ideal, b) dispositivo resistivo.

### 2.6.6 Eficiência de conversão de potência ( $\eta$ )

A Eficiência de conversão de potência ( $\eta$ ) é um parâmetro essencial para descrever o desempenho de uma célula solar e é expressa pela potência elétrica máxima gerada pela célula ( $P$ ) e pela potência de luz incidente ( $P_{in}$ ) através da expressão:

$$\eta = \frac{P}{P_{in}} = \frac{(JV)_{max}}{I_0} \quad \text{Eq. 03}$$

onde  $I_0$  é a intensidade da luz incidente no dispositivo.

A eficiência de conversão de potência também pode ser descrita pelos parâmetros de tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) e densidade de curto circuito ( $J_{sc}$ ). Assim, temos que:

$$\eta = FF \frac{J_{sc}V_{oc}}{I_0} \quad \text{Eq. 04}$$

### 2.6.7 Eficiência quântica externa (IPCE)

A resposta espectral é obtida pela medida da resposta elétrica do dispositivo sob iluminação monocromática em vários comprimentos de onda ( $\lambda$ ), sem tensão aplicada, ou seja, é a medida da densidade de fotocorrente de curto circuito  $J_{sc}$  em função de  $\lambda$ .

A partir dessas medidas, se obtém a Eficiência Quântica Externa (EQE), também chamado de IPCE (do inglês “*Incident Photon Converted in Electron Efficiency*”), que é a

razão entre o número de portadores de carga ( $N_c$ ) que contribuem para a fotocorrente, e o número de fótons ( $N_f$ ) que incide a camada fotossensível para cada comprimento de onda.

O numero de cargas geradas por unidade de tempo e por unidade de área é dado por [23]:

$$N_c = \frac{J_{sc}}{q} \quad \text{Eq. 05}$$

onde  $J_{sc}$  é a densidade de corrente de curto circuito e  $q$  é a carga elétrica fundamental. O numero de fótons que incide sobre o dispositivo, por unidade de tempo e por unidade de área e dado por:

$$N_f = \frac{I_\lambda}{hc/\lambda} \quad \text{Eq. 06}$$

sendo  $I_\lambda$  a intensidade da luz incidente,  $h$  a constate de Planck,  $c$  a velocidade da luz no vácuo e  $\lambda$  o comprimento de onda da luz incidente. A razão entre os valores de  $N_c$  e  $N_f$  corresponde ao IPCE, logo:

$$IPCE (\%) = \frac{N_c}{N_f} = \frac{hc}{q} \times \frac{J_{sc}}{I_\lambda \lambda} = 1240 \times \frac{J_{sc}}{I_\lambda \lambda} \quad \text{Eq. 07}$$

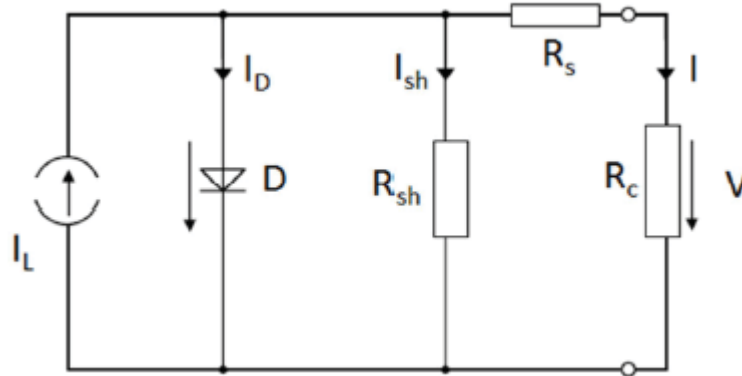
Neste caso, o valor de 1240 aparece pelo ajuste das grandezas  $J_{sc}$  em  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $I_\lambda$  em  $\text{W}/\text{m}^2$  e  $\lambda$  em nm, que são valores usuais quando se trabalha com dispositivos fotovoltaicos orgânicos, proporcionando o resultado em porcentagem.

### 2.6.8 Diagrama de circuito equivalente (DCE) para um dispositivo fotovoltaico

Os diagramas de circuitos equivalentes (DCE) são frequentemente utilizados para descrever o comportamento das curvas características ( $J$ - $V$ ) de dispositivos fotovoltaicos e permitem a visualização dos efeitos que podem afetar a eficiência desses dispositivos.

A Figura 2.18 mostra o DCE que é normalmente utilizado para as células solares inorgânicas, e a Eq. 08 descreve a equação de Shockley para o caso de um diodo ideal no escuro, onde  $I_0$  é a corrente de saturação do diodo,  $q$  a carga fundamental,  $n$  o fator do diodo ideal,  $k$  a constante de Boltzman e  $T$  a temperatura. Embora os processos específicos em semicondutores orgânicos possam ser diferentes, e, portanto, levar a outros parâmetros, os principais mecanismos de perda são os mesmos e podem, por conseguinte, aplicar-se o mesmo circuito.

$$I_d = I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad \text{Eq. 08}$$



**Figura 2.18:** DCE para uma célula solar sob iluminação. O circuito consiste de uma fonte de corrente  $I_L$ , a qual é gerada pela luz incidente, um diodo que responde pela dependência não-linear com a tensão, um resistor em série  $R_s$  e um resistor em paralelo  $R_{sh}$ . A queda de tensão  $V$  sobre um resistor de carga  $R_c$  e a corrente  $I$  que o atravessa também estão mostrados na figura. As setas indicam o sentido da corrente de buracos (positiva) seguindo os padrões em eletrônica [43].

Os seguintes processos são descritos no DCE [43]:

- 1) A corrente  $I_L$ , que é gerada pela incidência de luz, representa o número de cargas dissociadas por intervalo de tempo imediatamente após a geração dos éxcitons, antes de qualquer tipo de recombinação. Neste modelo de DCE, assume-se que  $I_L$  é independente da tensão aplicada.
- 2) O resistor em paralelo  $R_{sh}$  (*sh* vem de *shunt*) é devido à recombinação de portadores de carga perto do local de dissociação, como por exemplo perto da interface doador/aceitador. Desde que a resistência em série  $R_s$  é de pelo menos uma ordem de grandeza menor que  $R_{sh}$ , ele também pode incluir recombinação mais afastado do local de dissociação, perto do eletrodo.  $R_{sh}$  pode ser obtido tomando pelo inverso do coeficiente angular da curva  $I$ - $V$ , em torno de  $0V$ :

$$R_{sh}(V \approx 0) = \left( \frac{dI}{dV} \right)^{-1} \quad \text{Eq. 09}$$

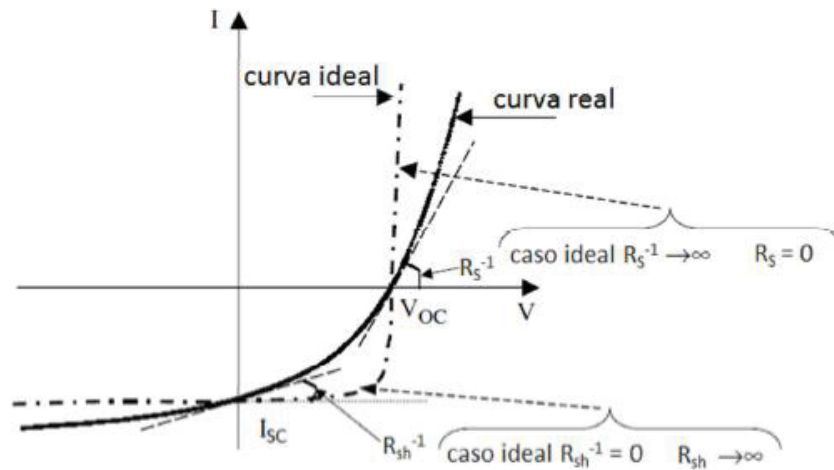
- 3) A condutividade, ou seja, a mobilidade de um portador de carga específico está relacionada ao resistor em série  $R_s$ . Por exemplo, mobilidades de buracos em um

semicondutor tipo p ou mobilidade de elétrons em um material doador. A mobilidade pode ser afetada por efeitos de carga espacial e armadilhas ou outras barreiras.  $R_s$  também poderá aumentar com a distância percorrida pelas cargas, ou seja, com o aumento da espessura da camada ativa.  $R_s$  é responsável pela perda de energia em forma de calor nos contatos elétricos e no interior do dispositivo, e leva ao comportamento linear das curvas  $I$ - $V$ :

$$R_s(V = V_{oc}) = \left(\frac{dI}{dV}\right)^{-1} \quad \text{Eq. 10}$$

- 4) O diodo D é responsável pela forma não-linear das curvas  $I$ - $V$ . A curva  $I$ - $V$  somente será igual ao comportamento  $I$ - $V$  para um dispositivo fotovoltaico ideal se  $R_s = 0 \Omega$  e  $R_{sh} = \infty \Omega$ .

Para obter uma curva  $I$ - $V$  ideal exibindo altos valores de  $FF$ ,  $J_{sc}$  e  $V_{oc}$ ,  $R_s$  deve ser baixo e  $R_{sh}$  deve ser alto, conforme é mostrado na Figura 2.19.



**Figura 2.19:** Curva  $I$ - $V$  ideal e real ilustrando os efeitos da resistência em série  $R_s$  e da resistência de shunt  $R_{sh}$ . Figura adaptada de [74].

### 2.6.9 Origem física da tensão de circuito aberto

Uma compreensão mais completa das propriedades dos materiais moleculares que influenciam o  $V_{oc}$  é muito importante no desenvolvimento de novos materiais utilizados na

fabricação de dispositivos fotovoltaicos, levando a um alto  $V_{oc}$ . Para isso, é possível derivar uma expressão para a tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) considerando os efeitos dos componentes do diagrama de circuito equivalente (DCE) demonstrada anteriormente, juntamente com a equação de Shockley.

A equação de Shockley generalizada abaixo, descreve as características das curvas  $J$ - $V$  de células solares orgânicas [75]:

$$J = \frac{R_{sh}}{R_s + R_{sh}} \left\{ J_0 \left[ \exp \left( q \frac{(V - JR_s)}{nkT} \right) - 1 \right] + \frac{V}{R_{sh}} \right\} - J_{ph}(V) \quad \text{Eq. 11}$$

Aqui,  $R_{sh}$  representa a resistência paralela,  $J_0$  é a densidade de corrente de saturação do diodo,  $q$  é a carga fundamental,  $J_{ph}(V)$  é a densidade de fotocorrente dependente da tensão elétrica,  $n$  é o fator de diodo ideal,  $k$  é a constante de Boltzman e  $T$  a temperatura. Para células solares com um mínimo de corrente de fuga ( $R_{sh} \gg R_s$ ), a equação de Shockley pode ser simplificada:

$$J = J_0 \left[ \exp \left( q \frac{(V - JR_s)}{nkT} \right) - 1 \right] - J_{ph}(V) \quad \text{Eq. 12}$$

O primeiro termo descreve a corrente gerada termicamente e é tipicamente dominada por recombinações na interface do material doador e aceitador. O segundo termo é devido aos portadores de cargas fotogerados,  $J_{ph}$ . Sob condições de circuito aberto ( $J = 0$ ,  $V = V_{oc}$ ), a taxa de recombinação de portadores é igual à taxa de produção de portadores ópticos. Para uma densidade de curto circuito  $J_{sc}$  que se iguala a  $J_{ph}(0) \gg J_0$ , e um baixo valor de  $R_s$ , a equação pode ser escrita em termos do  $V_{oc}$  [43,75–77]:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left( \frac{J_{sc}}{J_0} \right) \quad \text{Eq. 13}$$

Assim, em um determinado  $J_{sc}$  uma corrente no escuro baixa ( $J_0$ ) resulta em um  $V_{oc}$  alto.  $J_0$  é a corrente resultante dos portadores gerados termicamente na interface doador/aceitador (interface D/A) que varia exponencialmente com a energia de banda proibida na interface D/A ( $\Delta E_{DA}$ ), sendo representada pela Eq. 13 para sistemas em que  $J_0$  é dominado por recombinação ( $n = 2$ ), como observado para a maioria dos OPVs [75]:

$$J_0 = J_{mat} \exp \left( - \frac{\Delta E_{DA}}{2kT} \right) \quad \text{Eq. 14}$$



A magnitude de  $J_{mat}$  depende de propriedades dos materiais que determinam a taxa de geração/recombinação independente da barreira de energia  $\Delta E_{DA}$ . As propriedades dos materiais que afetam a magnitude de  $J_{mat}$  inclui a energia de reorganização para transferência de elétrons (D→A), a sobreposição intermolecular na interface D/A, a área efetiva da interface D/A e a densidade de estados de energia HOMO e LUMO dos materiais D/A [75].

### Capítulo 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

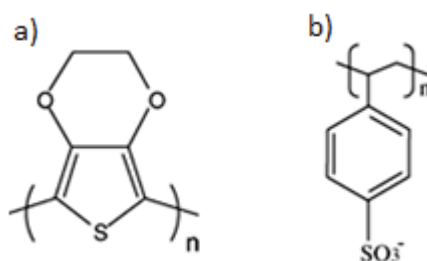
Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados para a fabricação dos dispositivos, os procedimentos experimentais, bem como as diferentes caracterizações.

#### 3.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram: vidro, como substrato transparente; Óxido de Índio Estanho (ITO) (Delta Technologies<sup>®</sup>), como eletrodo transparente; Poli(2,3-dihidrotieno-1,4-dioxin)-poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) (da marca Sigma Aldrich<sup>®</sup>), para modificar a função trabalho do eletrodo coletor de buracos; Poli[2,7- (9,9-bis (2-etilhexil) -dibenzosilole) alt-4,7-bis (tiofen- 2-il) benzo-2,1,3-tiadiazol] (PSiF-DBT) (da marca Sigma Aldrich<sup>®</sup>), como material doador de elétrons; [6,6]-Fenil C<sub>71</sub> ácido butírico metil éster (PC<sub>71</sub>BM) (da marca Sigma Aldrich<sup>®</sup>) como material aceitador de elétrons e 1,8-Diiodooctano (DIO) como aditivo.

##### 3.1.1 Poli(2,3-dihidrotieno-1,4-dioxin)-poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS)

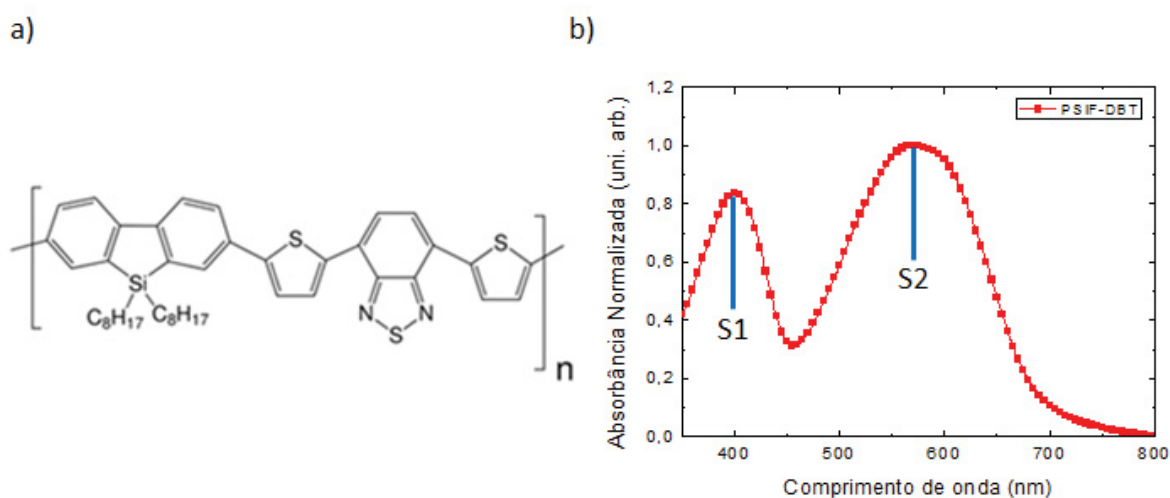
O PEDOT: PSS utilizado nesse trabalho é da marca Sigma Aldrich<sup>®</sup> e possui as estruturas químicas mostrada na Figura 3.1. O PEDOT é um material insolúvel, mas quando é sintetizado na presença de poli (4-estirenosulfonato) (PSS), uma dispersão aquosa pode ser convertido em filmes finos. Possui uma condutividade em torno de 0,05-10 S/cm. São geralmente utilizados como uma camada de injeção de buraco nos dispositivos orgânicos devido a uma função de trabalho elevada em torno de 5,0 eV, alta afinidade de buracos e transparência à luz visível [78].



**Figura 3.1:** Estrutura química dos polímeros a) PEDOT e b) PSS [64].

### 3.1.2 Poli[2,7-(9,9-bis(2- etilhexil)-dibenzosilole)alt-4,7-bis(tiofen-2-il)benzo-2,1,3-tiadiazol] (PSiF-DBT)

O PSiF-DBT é um copolímero do tipo doador-aceitador, contendo um átomo de silício ligando a cadeia conjugada à cadeia lateral, como é possível observar em sua estrutura química mostrada na Figura 3.2 (a). Essa ligação modifica interações entre cadeias, levando a graus mais elevados de cristalinidade permitindo um melhor empilhamento entre cadeias melhorando o desempenho de filmes fotovoltaicos orgânicos [36,79].



**Figura 3.2:** a) Estrutura química do polímero PSiF-DBT [80] e b) Espectro de absorbância do PSiF-DBT destacando as bandas S1 e S2.

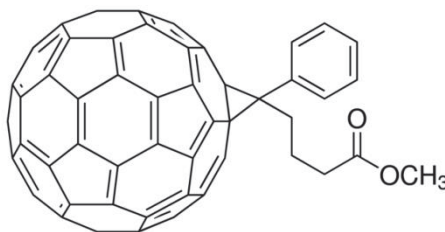
O PSiF-DBT possui boa estabilidade térmica e elevado grau de delocalização de elétrons- $\pi$  levando a alta mobilidade FET (transistor de efeito de campo) dos portadores de carga em torno de  $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ . Têm o HOMO localizado em -5,4 eV e o LUMO localizado em -3,6 eV [81], sendo estes, valores muito próximos dos valores relatados para um polímero ideal de um dispositivo fotovoltaico, como foi mostrado na Figura 2.5.

O espectro de absorção do copolímero PSiF-DBT apresenta dois picos, conforme ilustrado na Figura 3.2 (b). O pico de 390 nm (S1) no espectro de absorção pode ser atribuída à transição  $\pi$ - $\pi^*$  enquanto o pico de 560 nm (S2) é devido à transferência de carga intramolecular entre a unidade doadora, o tiofeno, e a unidade aceitadora, o benzotiadiazol, como foi demonstrado na referência [82].

### 3.1.3 [6,6]-Fenil C<sub>71</sub> ácido butírico metil éster (PC<sub>71</sub>BM)

Devido a insolubilidade do fulereno C<sub>70</sub> em diversos solventes e sua tendência em se agregar, dificultando a fabricação de um sistema em heterojunção de volume, foi sintetizado o PC<sub>71</sub>BM que é um derivado do C<sub>70</sub> tendo como diferença grupos laterais, como mostrado na Figura 3.3, permitindo um aumento da solubilidade.

Possui um HOMO localizado em torno de -6,0 eV e o LUMO em -3,9 eV [83].



**Figura 3.3:** Estrutura química da molécula de PC<sub>71</sub>BM. Adaptado de [84].

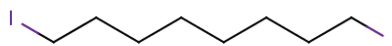
### 3.1.4 1,8-Diiodooctano (DIO)

O controle da morfologia desempenha um dos papéis mais importante na obtenção de um melhoramento na eficiência dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos. A utilização de um solvente aditivo, durante o processamento da camada ativa, é o meio mais simples e eficaz de aperfeiçoar a morfologia de um dispositivo BHJ, podendo influenciar o tamanho dos domínios do fulereno, aumentando a cristalinidade dos polímeros, melhorando a solubilidade do fulereno e ligeiramente alongando o tempo de secagem da camada ativa.

Embora a maioria dos solventes utilizados na fabricação de células solares orgânicas proporciona uma boa solubilidade para os polímeros conjugados, os mesmos, são solventes relativamente fracos para derivados do fulereno, como o PC<sub>71</sub>BM. Com isso, a utilização de um solvente aditivo, pode unir o intervalo de miscibilidade entre o polímero conjugado e o PC<sub>71</sub>BM, podendo produzir filmes mais homogêneos.

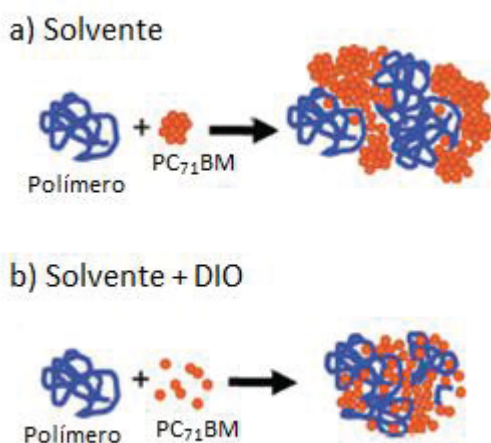
De forma notável, os 1,8di (*R*) octano, com diferentes grupos funcionais *R*, podem melhorar significativamente a miscibilidade de PC<sub>71</sub>BM com o polímero. Além disso, o comprimento da cadeia alquila do aditivo pode ter um efeito substancial na morfologia da camada ativa e, por conseguinte, no desempenho dos dispositivos [85].

O DIO é um aditivo eficaz no sistema BHJ dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos [85–89], uma vez que cumpre a exigência de apresentar um ponto de ebulição elevado e uma dissolução seletiva do PC<sub>71</sub>BM.



**Figura 3.4:** Estrutura química do 1,8-Diiodooctano (DIO) retirado de [90].

Conforme esquematizado na Figura 3.5, sem DIO, os agregados de PC<sub>71</sub>BM são grandes, o que impede a intercalação de PC<sub>71</sub>BM na rede dos polímeros, durante a formação do filme, formando domínios grandes e segregados, conforme esquematizado Figura 3.5 (a). No entanto, com a utilização do DIO, os agregados de PC<sub>71</sub>BM dissolvem-se (Figura 3.5 (b)) facilitando a integração das moléculas de PC<sub>71</sub>BM nos agregados dos polímeros. Além disso, como o PC<sub>71</sub>BM é dissolvido em DIO, e o DIO é relativamente não volátil, existe tempo suficiente para as moléculas de PC<sub>71</sub>BM se integrarem nos agregados dos polímeros, resultando numa maior densidade na interface doador/aceitador e domínios menores [85,87]. Uma possível explicação para isto, é que o átomo de iodo que compõe a estrutura química do DIO, mostrado na Figura 3.4, carrega uma carga negativa parcial e, o PC<sub>71</sub>BM é eletrodeficiente, o que pode ser a razão para as interações relativamente fortes entre si, e a solubilidade aumentada do PC<sub>71</sub>BM na presença de DIO [87].



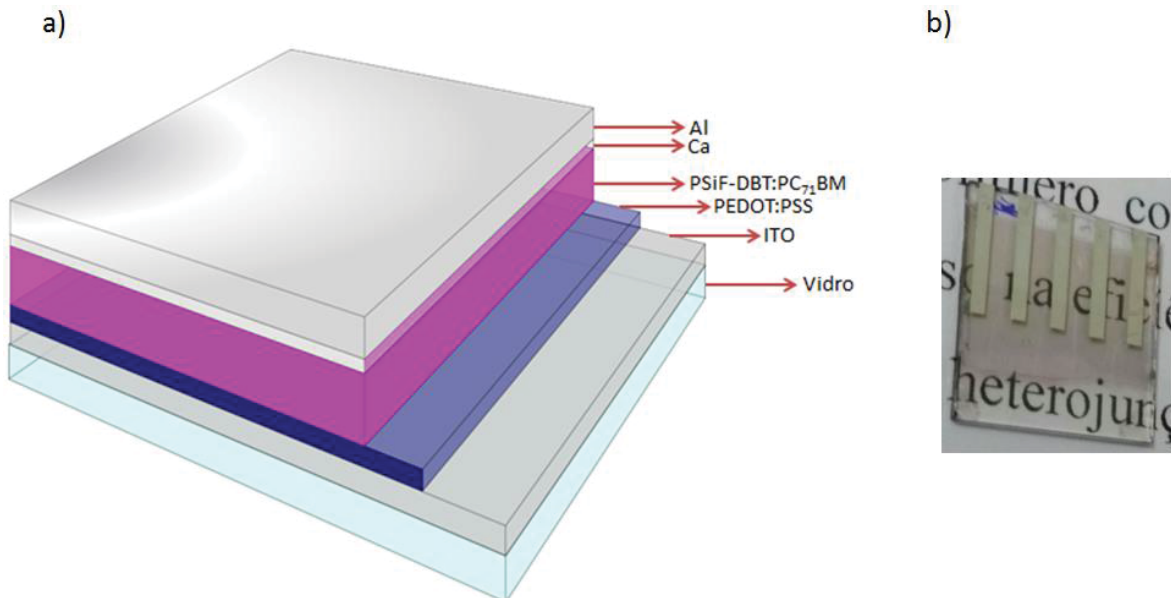
**Figura 3.5:** Esquema da blenda de polímero e PC<sub>71</sub>BM: (a) utilizando o solvente majoritário e (b) utilizando o solvente majoritário + DIO, adaptado de [87].

### 3.2 Construção dos dispositivos

Os dispositivos estudados nesse trabalho foram feitos em uma estrutura sanduiche, ou seja, a camada ativa está disposta entre dois eletrodos, como indica a Figura 3.6 (a).

O primeiro eletrodo atua como ânodo, que é responsável pela coleta de buracos, sendo depositado sobre um substrato de vidro e possui a seguinte composição: uma camada de ITO e uma camada fina de PEDOT:PSS (~ 40 nm). Essas camadas são filmes finos transparentes permitindo a entrada de luz.

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



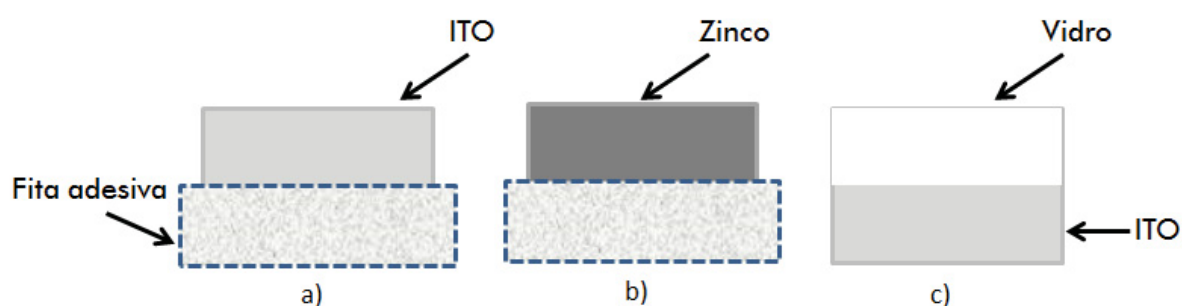
**Figura 3.6:** a) Estrutura dos dispositivos fabricados no formato de heterojunção de volume, onde a camada ativa é constituída da mistura dos materiais PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM e b) imagem de um dispositivo fabricado neste trabalho.

### 3.3 Preparação do ânodo dos dispositivos

O eletrodo de óxido de índio estanho (ITO) é utilizado como ânodo nos dispositivos fotovoltaicos pela ótima combinação entre transparência e condutividade. Esse eletrodo é depositado sobre um substrato de vidro pela técnica de pirólise de spray. Esses filmes possuem resistência de  $15 \Omega/\square$  e uma função trabalho entre 4,5 e 5,3 eV [91,92].

Os filmes de ITO passaram por um processo de corrosão do óxido de índio estanho. Esse processo consiste em proteger com uma fita adesiva uma parte da lâmina, que não se pretende corroer (Figura 3.7 (a)), e a outra parte do filme é recoberto com pó de zinco diluído

em água destilada, conforme é mostrado na Figura 3.7 (b). Em seguida, é colocado por cima da solução de zinco/água uma quantidade de ácido clorídrico e água numa proporção 1:1 ocorrendo então a corrosão. As lâminas passam por um processo de enxague com água destilada e em seguida é retirada a fita protetora do ITO. Para não haver resíduos de cola nos filmes é feita uma lavagem das lâminas com: acetona, álcool isopropílico, álcool etílico, metanol e água destilada por 10 minutos em um ultrassom. Feito isso, as lâminas são secas com nitrogênio seco comprimido (Figura 3.7 (c)).



**Figura 3.7:** Preparação do substrato de ITO (vista superior): a) O substrato foi recoberto com fita adesiva para fazer o molde da corrosão do ITO, b) o zinco é colocado para a corrosão e c) o substrato depois da corrosão e limpeza.

Para começar a fabricação de dispositivos, é necessário fazer a deposição do PEDOT:PSS sobre um substrato de vidro/ITO previamente limpos, pelo método de “*spin-coating*”, ou seja, por centrifugação, obtendo filmes homogêneos e com espessuras em torno de 40 nm. Esses filmes foram tratados termicamente a 100 °C por 20 minutos em uma estufa a vácuo.

### 3.4 Preparação dos filmes

Foram feitos dispositivos em heterojunção de volume, na qual existe uma mistura entre o polímero doador PSiF-DBT e o derivado do fulereno PC<sub>71</sub>BM.

Uma solução de PSiF:PC<sub>71</sub>BM, foi feita com atmosfera inerte de nitrogênio, dentro de uma *glove box*, com uma concentração de 11 mg/ml, numa proporção em massa de 1:3 utilizando o solvente o-diclorobenzeno, deixando agitar por aproximadamente 24 horas em uma temperatura de 40 °C.

A solução foi então depositada sobre os substratos de ITO/PEDOT:PSS por centrifugação a 700 rpm durante 60 segundos, resultando em filmes com espessura média de 40 nm. Foram preparados filmes sem tratamento térmico (*as cast*) e com tratamento térmico de 100 °C e 200 °C por 15 minutos em vácuo. Como um tratamento alternativo, foi utilizado o aditivo 1,8-Diiodooctano (DIO) na solução em uma fração (1% v/v), deixando agitar por 1 hora e, posteriormente foi feita a deposição da mesma forma descrita anteriormente. Em seguida, 30 nm de cálcio (Ca) e 100 nm de alumínio foram evaporados sob uma pressão de  $4 \times 10^{-6}$  mbar para finalizar os dispositivos.

### 3.5 Medidas ópticas

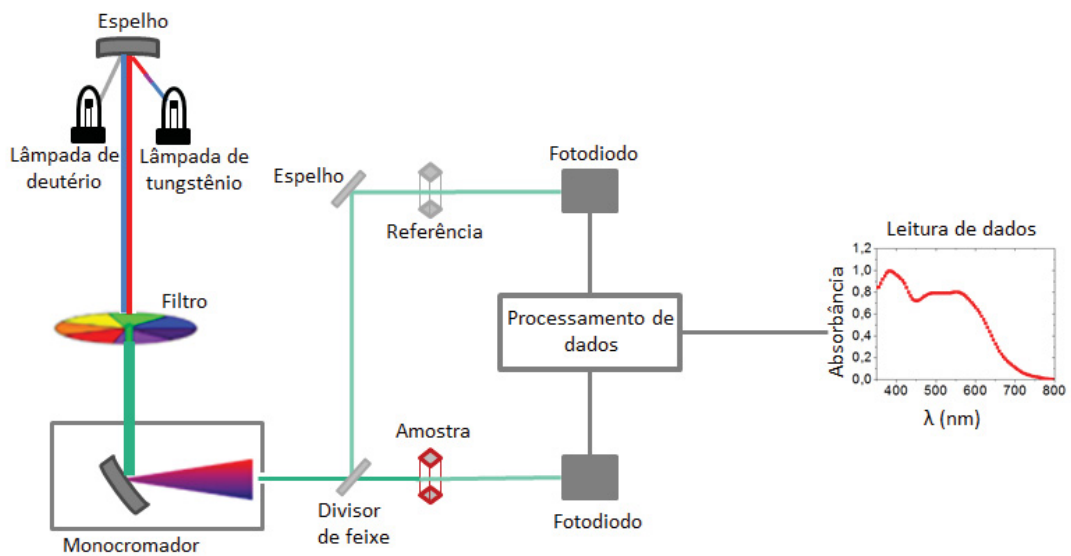
#### 3.5.1 UV-VIS

A incidência de uma radiação contínua (feixe de luz) sobre uma amostra resulta em absorção de radiação, onde átomos e moléculas passam de um estado de energia mais baixo (estado fundamental) para um estado de energia maior (estado excitado). A radiação absorvida é quantizada, ou seja, tem um valor igual à diferença de energia entre os estados excitados e fundamentais.

As principais características de uma banda de absorção correspondem ao valor de comprimento de onda em que ocorre a máxima absorção de energia e sua intensidade. Este comprimento de onda corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia é igual à necessária para que ocorra a transição eletrônica. E a intensidade depende, principalmente, da interação entre a energia incidente e o sistema eletrônico [93].

O princípio básico de funcionamento do equipamento de espectrofotômetro UV-VIS está esquematizado na Figura 3.8. Dá-se através de uma fonte que incide luz sobre um filtro ou um monocromador, o qual seleciona o comprimento de onda. O feixe de luz deste comprimento de onda selecionado atravessa a amostra. Uma fração da energia do feixe é absorvida pela amostra, uma parte é transmitida e uma parte é refletida. A energia que é transmitida é captada pelo fotodetector. Conhecida a energia incidente e a transmitida, determina-se a quantidade de energia absorvida pela amostra [94].



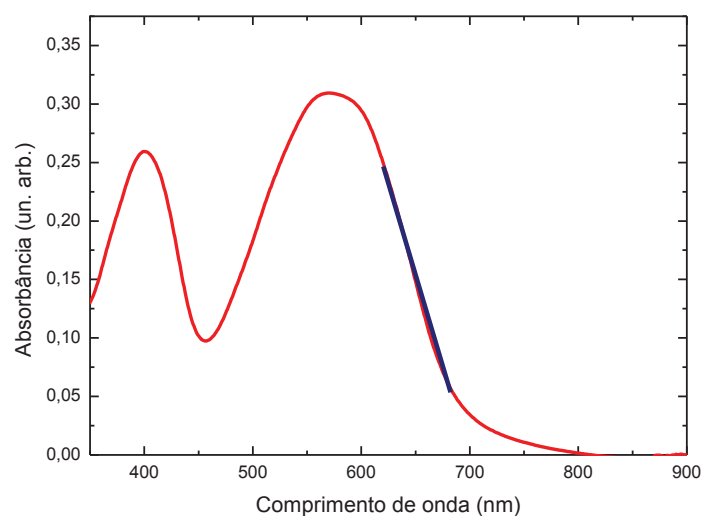


**Figura 3.8:** Esquema do funcionamento de um espectrofotômetro UV-VIS.

As medidas de absorção óptica também são de grande utilidade por permitirem a determinação do gap óptico de materiais orgânicos depositados na forma de filmes finos. Para isso, determina-se o comprimento de onda da absorção fundamental (“*edge*”), obtido do ponto de inflexão da curva de absorvância [93], como mostrado na Figura 3.9 e utilizando a equação seguinte:

$$E_{gap \text{ óptico}} = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Eq. 15}$$

onde,  $h=6,62 \times 10^{-34}$  J.s e  $c=3,0 \times 10^8$  m/s, sendo que  $1\text{eV}=1,6 \times 10^{-19}$  J

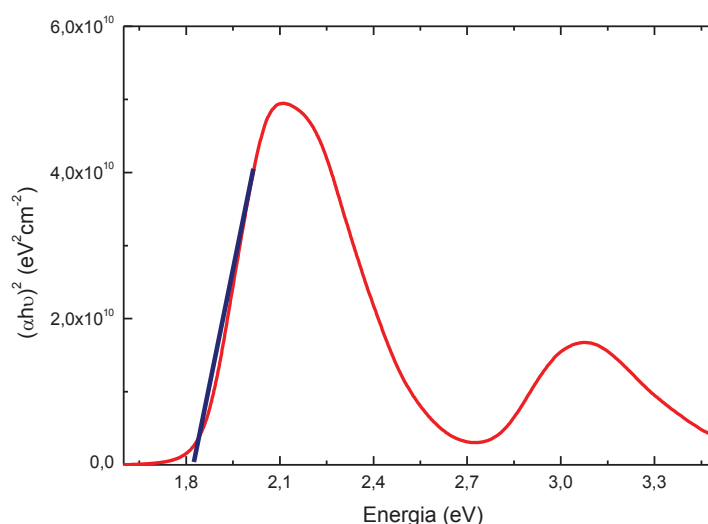


**Figura 3.9:** Espectro de absorção do polímero PSiF-DBT.

Outro método para estimar a energia de banda proibida ( $E_g$ ) a partir do espectro de absorção, é através da equação de Tauc:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad \text{Eq. 16}$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $A$  é uma constante e  $n$  é o número de possíveis transições eletrônicas que podem ocorrer no material. Para a transição direta  $n= 1/2$  e para a transição indireta  $n=2$ . Para estimar  $E_g$  do material, pode-se converter os comprimentos de onda em unidades de energia, elétron-volts, através da Eq. 15. Assim, a partir do gráfico de  $(\alpha h\nu)^n$  em função da energia, ajusta-se uma reta tangente (representada em azul) ao princípio da curva, que corresponde ao valor de  $E_g$ , conforme ilustra a Figura 3.10.



**Figura 3.10:** Obtenção do  $E_g$  do PSiF-DBT através do seu espectro de absorção.

Para fazer as medidas de absorvância realizada nesse trabalho, foi utilizado uma solução de PSiF:PC<sub>71</sub>BM em uma proporção 1:3 com concentração de 11 mg/ml em o-diclorobenzeno. A solução foi depositada pelo método de centrifugação em um substrato de quartzo. Foram feitas medidas sem tratamento térmico e com tratamentos térmicos de 100 °C e 200 °C na mesma amostra. O equipamento utilizado para estas medidas foi um espectrofotômetro modelo Shimadzu UV-Vis NIR2101, que fica localizado no laboratório do Grupo de Química de Materiais (GQM) no Departamento de Química da UFPR.

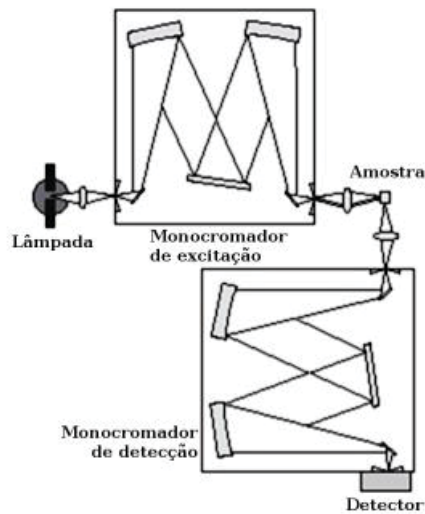
### 3.5.2 Fotoluminescência

A emissão de radiação óptica resultante de excitação é chamada de luminescência. No caso de absorção de luz é chamada de fotoluminescência. A fotoluminescência ocorre quando o sistema atômico absorve energia de um feixe incidente, transitando do estado fundamental para outro de maior energia, posteriormente fazendo uma transição para um estado de menor energia e, decorrente desse processo, ocorre à liberação na forma de luz dessa energia absorvida. A análise dessa luz emitida contém informações sobre os níveis de energia envolvidos nessa transição, os quais são características de cada material, tornando seu espectro de emissão uma identidade única [95,96].

Para medir a luminescência, faz-se uso de um equipamento denominado Fluorímetro. A Figura 3.11 mostra o esquema simplificado de um fluorímetro convencional. Basicamente, um fluorímetro necessita de uma fonte de luz, um monocromador de excitação, uma câmara para a amostra, um monocromador de detecção e um detector. A lâmpada fornece ao primeiro monocromador um feixe de luz com espectro amplo. Esse feixe entra no monocromador através de uma fenda, incide em uma grade de difração, atravessa outra fenda, tornando esse feixe monocromático, seguindo então para a amostra. Quando esse feixe incide na amostra, ocorre uma absorção dessa luz (excitação da amostra) seguida de uma emissão. A luz emitida pela amostra entra no monocromador de detecção através de uma fenda, sofre difração em uma grade, passa por outra fenda e vai para um detector de luz. Para que se obtenha um espectro de luminescência, é preciso fazer uma varredura utilizando o monocromador de detecção, manipulando a orientação da grade de difração para trocar o comprimento de onda incidente no sensor (monocromador de detecção) [96].

Neste trabalho foi utilizado, para fazer as medidas de fluorescência, o equipamento Fluorog<sup>®</sup> - 3 *spectrofluorometer*, localizado no Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE) do Departamento de Física da UFPR.

Os filmes foram preparados conforme descrito na medida de absorção, no item anterior. Os espectros de emissão obtidos nesse trabalho foram medidos utilizando um comprimento de onda de excitação de 550 nm. Esse valor foi definido como padrão por estar dentro do pico de absorção e para minimizar as interferências do espectro de emissão da lâmpada durante a medida, e a emissão foi monitorada de 600 nm a 800 nm.



**Figura 3.11:** Esquema do funcionamento de um fluorímetro convencional [96].

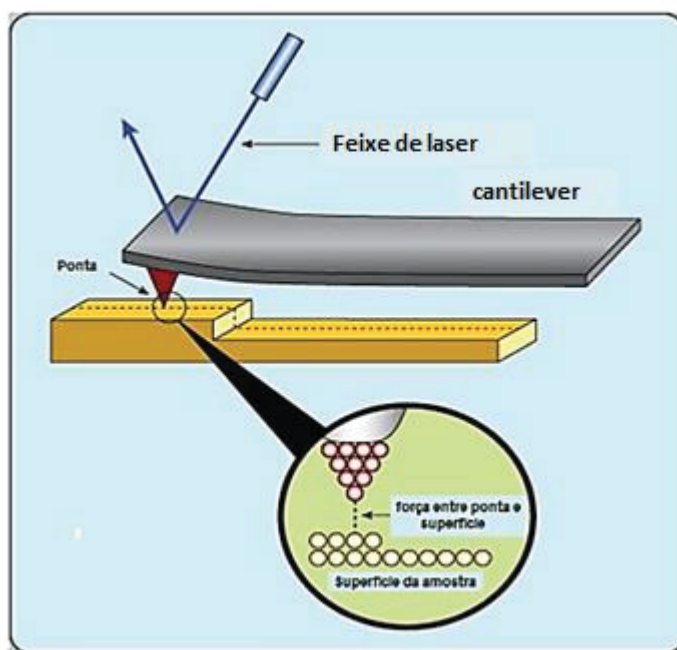
### 3.6 Morfologia - Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM) pertence ao grupo dos microscópios de varredura por sonda (SPM), onde as imagens geradas são de extrema importância na caracterização morfológica de dispositivos fotovoltaicos. As principais características para a análise morfológica e estrutural de materiais, em geral, são: possui alta resolução, as imagens são geradas em três dimensões, permite a quantificação direta da rugosidade da amostra, permite a medida da espessura de filmes ultrafinos sobre substratos e pode diferenciar fases com diferentes viscoelasticidades.

O princípio básico de funcionamento da microscopia de força atômica pode ser visto no diagrama da Figura 3.12. Neste tipo de microscópios as imagens são geradas através da medida das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma sonda ou agulha bem fina que varre a amostra. Esta varredura é feita, por intermédio de um sistema piezoelétrico, com deslocamento, nas posições x, y e z com precisão de décimo de Angstrom, o que se dá através da variação da tensão aplicada no mesmo. O deslocamento é controlado por um circuito de realimentação cuja função é manter a força e/ou altura constante. Como as forças envolvidas são da ordem de  $10^{-12}$  N, foi necessário desenvolver um sistema de detecção ultrasensível. A solução prática encontrada para medir forças desta ordem foi colocar a agulha na ponta de uma haste (cantilever) com baixa constante de mola. Desta forma, a deflexão no cantilever causada pela interação da agulha com a amostra pode ser medida. Um sistema ótico, com feixe a laser e um fotodetector, determinam o quanto o cantilever deflete devido à topografia da amostra. Com os dados da deflexão do cantilever nos eixos x, y e z,

reconstrói-se a imagem por intermédio de software dedicado. No modo contato, a força que o cantilever exerce sobre a amostra, provocada pelo deslocamento do eixo z do piezo, permite a quantificação de propriedades do material sendo analisado. O modo de operação do microscópio utilizado neste trabalho foi de contato intermitente, onde o cantilever vibra por intermédio de um sistema piezoelétrico, próximo a sua frequência de ressonância. O cantilever juntamente com a agulha é colocado bem próximo à amostra até que o deslocamento contínuo e controlado do piezoelétrico faça com que a agulha toque levemente a amostra. A agulha oscila com uma amplitude de vibração do cantiléver entre 20 e 100 nm, mas somente “bate” na amostra por um breve período do tempo total de vibração. Durante uma varredura, a oscilação vertical da agulha entra em contato com a amostra por um curtíssimo período de tempo e salta para fora da amostra com uma frequência de 50.000 a 500.000 vezes por segundo [97].

Neste trabalho, a caracterização morfológica foi realizada através do uso de um microscópio Shimadzu do Grupo de Química de Materiais (GQM), do Departamento de Química, modelo SPM-9700.

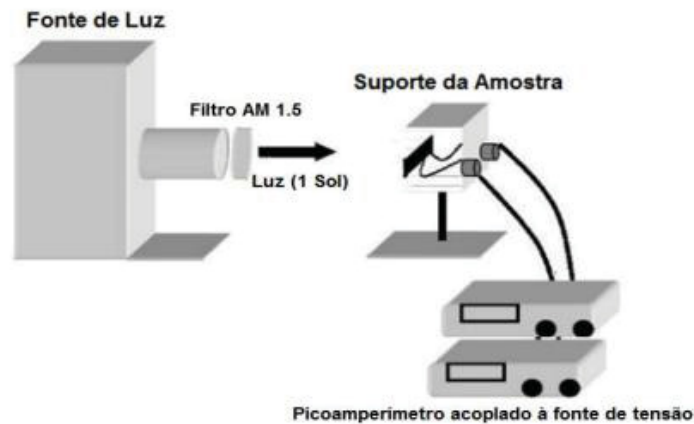


**Figura 3.12:** Ilustração do princípio de funcionamento de um microscópio de força atômica [98].

### 3.7 Medidas elétricas

#### 3.7.1 Curvas características $J-V$

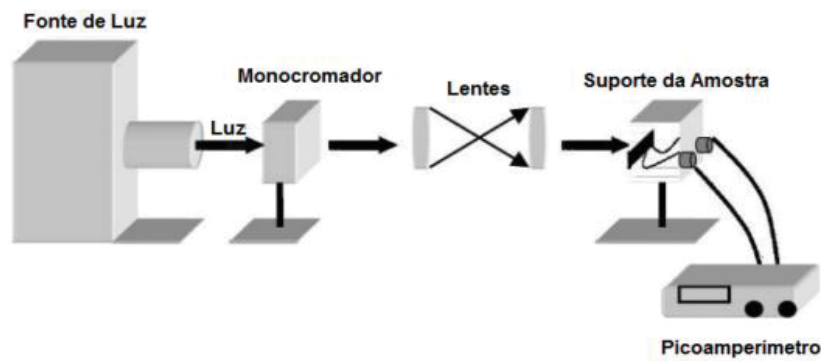
As medidas das curvas características  $J-V$  bem como toda a caracterização elétrica foram realizadas no Laboratório do Grupo de Dispositivos Nanoestruturados, DINE do Departamento de Física da UFPR. As medidas permitem obter as curvas da densidade de corrente em função da tensão aplicada (curvas  $J-V$ ) sem iluminação e sob iluminação. As curvas sob iluminação foram obtidas a partir de simulação solar utilizando uma lâmpada de xenônio Oriel 6902 com potência de 150W, um filtro de ar AM 1.5, iluminação de 1 sol (100mW/cm<sup>2</sup>), um picoamperímetro com fonte de tensão acoplada, marca Keithley e modelo 6487. Um esquema de montagem dos equipamentos é mostrado na Figura 3.13.



**Figura 3.13:** Esquema do sistema de medidas utilizado para a medida da corrente elétrica em função da tensão [99].

#### 3.7.2 Eficiência Quântica Externa (IPCE)

A medida de IPCE foi realizada utilizando o mesmo sistema de caracterização elétrica, mas neste caso um monocromador é acoplado na saída de luz da fonte, fazendo com que a luz se difracte nos comprimentos de onda desejados. O monocromador utilizado é o Oriel 77700. O monocromador seleciona o comprimento de onda que irá incidir na amostra, varrendo um espectro de 300 nm a 800 nm mostrando a resposta da eficiência de fotoconversão para cada comprimento de onda. Um conjunto de lentes é posicionado na saída do monocromador, para que o feixe de luz chegue paralelo e com o foco na área ativa da amostra, a qual fica posicionada atrás dessas lentes como é mostrado na Figura 3.14 [64,100].



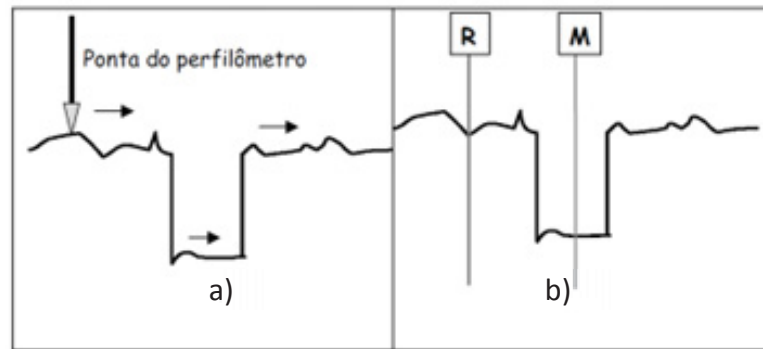
**Figura 3.14:** Esquema do sistema de medidas utilizado na obtenção da medida de IPCE [100].

### 3.8 Medidas de espessura e área ativa

As medidas de espessura foram realizadas utilizando um perfilômetro da marca Veeco modelo Dektak 150, localizado no Laboratório do Grupo de Dispositivos Nanoestruturados, DINE do Departamento de Física da UFPR. Essas medidas foram feitas em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, em uma região onde havia sido depositado apenas a mistura de PSiF:PC<sub>71</sub>BM, ou seja, a camada ativa. O perfilômetro é constituído de uma ponta de diamante que entra em contato com a superfície do filme e traça o perfil deste em uma direção [99].

Para a determinação da espessura, foi utilizado um palito de dente ou uma lâmina de vidro a fim de riscar o filme em várias regiões fazendo 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 3.15.

Para uma maior precisão da medida da área ativa dos dispositivos, utiliza-se a régua de medida do perfilômetro. Essa régua é graduada em 50  $\mu\text{m}$ , na direção horizontal.



**Figura 3.15:** Esquema de medição de espessura através de um perfilômetro: a) Ponta do equipamento percorre a superfície do filme e o risco, b) Mede-se a diferença de altura entre os cursores R e M para determinar a profundidade e a espessura do filme [100].



## Capítulo 4 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões das caracterizações ópticas, morfológicas e elétricas dos dispositivos fabricados na estrutura heterojunção de volume. Nas caracterizações ópticas serão apresentados os espectros de absorção e fotoluminescência de cada material utilizado bem como da mistura do copolímero PSiF-DBT com a molécula de PC<sub>71</sub>BM, sob diferentes tratamentos. A mistura do copolímero com a molécula compõe a parte do dispositivo denominada camada ativa, responsável pela coleta dos fótons e criação/dissociação dos éxcitons. As caracterizações morfológicas foram analisadas através de imagens por Microscopia de Força Atômica (AFM) da camada ativa dos dispositivos fotovoltaicos com diferentes tratamentos. Por fim, serão apresentadas as caracterizações elétricas dos dispositivos através das curvas características de densidade de corrente em função da tensão aplicada ( $J-V$ ) e também das medidas de eficiência quântica externa (IPCE).

### 4.1 Caracterização Óptica

#### 4.1.1 Propriedades ópticas do PSiF-DBT, PC<sub>71</sub>BM e da blenda.

Os espectros de absorção e fotoluminescência dos filmes do copolímero PSiF-DBT, da molécula PC<sub>71</sub>BM e da blenda de PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM são mostrados nesta sessão. Todos os gráficos estão na mesma escala a fim de comparação. Os espectros de fotoluminescência dos filmes de PC<sub>71</sub>BM e da blenda estão aumentados em 30 vezes.

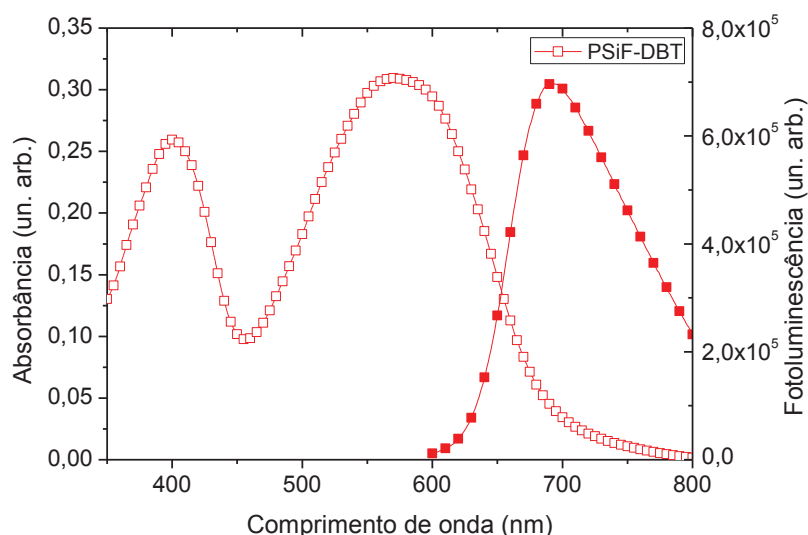
Os espectros de absorção e fotoluminescência do PSiF-DBT estão apresentados na Figura 4.1. Os comprimentos de onda que correspondem ao máximo de absorção do PSiF-DBT são 390 nm e 560 nm. A banda de 390 nm no espectro de absorção pode ser atribuída à transição  $\pi-\pi^*$  enquanto a banda de 560 nm é devido à transferência de carga intramolecular, entre a unidade doadora, o tiofeno, e a unidade aceitadora, o benzotiadiazol, como foi demonstrado na referência [82].

A emissão do PSiF-DBT é mais intensa do que a emissão do PC<sub>71</sub>BM conforme mostrado nas Figuras 4.1 e 4.2. Uma 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 [101].

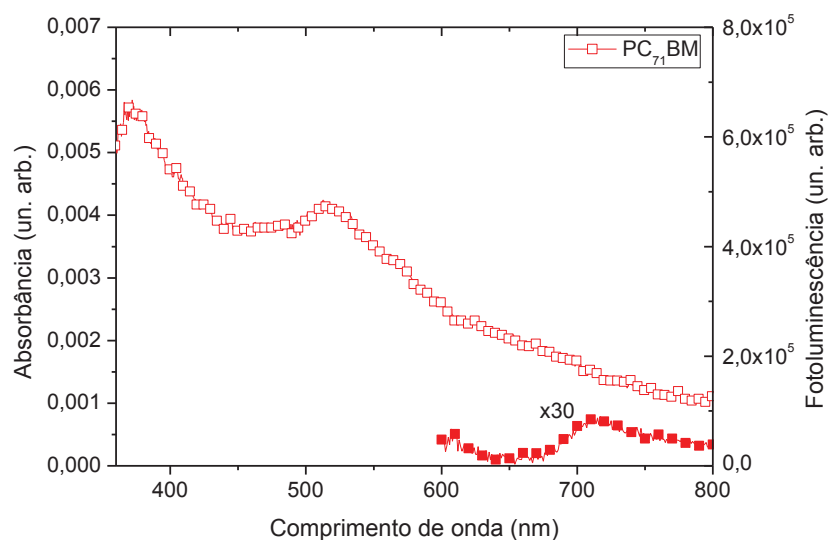
O espectro de absorção da blenda PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM é uma combinação dos espectros do PSiF-DBT com o PC<sub>71</sub>BM como mostrado na Figura 4.3. Os comprimentos de

onda que correspondem ao máximo de absorção da blenda são: 384 nm e 561 nm atribuídos à transição  $\pi-\pi^*$  e à transferência de carga intramolecular entre tiofeno e unidades aceitadoras de benzotiadiazole, respectivamente.

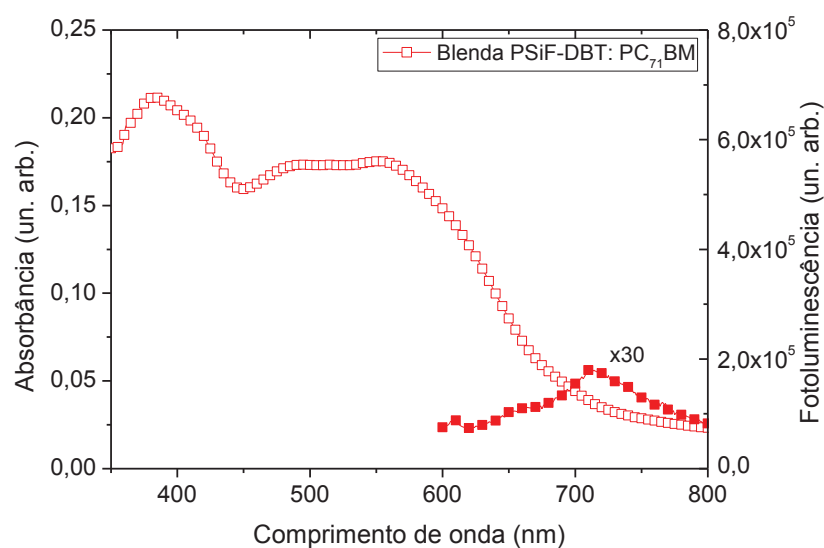
Os polímeros conjugados mostram, em geral, uma fotoluminescência mais intensa que o fulereno. Na mistura com fulereno, o despovoamento do estado fotoexcitado do polímero conjugado pela reação de transferência de carga fotoinduzida sobre o fulereno, é muito mais rápido do que o decaimento radiativo [102], ou seja, é mais rápida do que a recombinação dos portadores de carga. Portanto, a blenda P*SiF*-DBT:PC<sub>71</sub>BM, não apresenta a emissão do P*SiF*-DBT, pois o elétron criado no P*SiF*-DBT é transferido para o PC<sub>71</sub>BM, apresentando emissão similar ao fulereno.



**Figura 4.1:** Espectro de Absorção (símbolos abertos) e Fotoluminescência (com excitação de 550 nm) (símbolos fechados) do filme de P*SiF*-DBT, depositado sobre substrato de quartzo.



**Figura 4.2:** Espectro de Absorção (símbolos abertos) e Fotoluminescência (com excitação de 550 nm) (símbolos fechados) do filme de PC<sub>71</sub>BM, depositado sobre substrato de quartzo.



**Figura 4.3:** Espectro de Absorção (símbolos abertos) e Fotoluminescência (com excitação de 550 nm) (símbolos fechados) do filme com a mistura de PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM, depositado sobre substrato de quartzo.

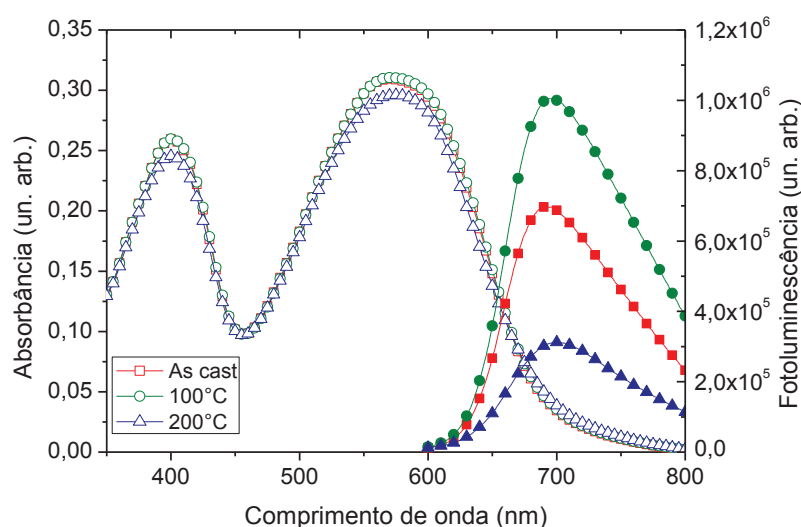
#### 4.1.2 Propriedades ópticas dos materiais tratados termicamente.

A influência do tratamento térmico na absorção e emissão do filme de PSiF-DBT é mostrado na Figura 4.4, do PC<sub>71</sub>BM na Figura 4.5 e na Figura 4.6 da blenda PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM. Foram analisados e comparados filmes sem tratamento térmico e tratados a 100 °C e 200 °C.

O tratamento térmico nos filmes de PSiF-DBT (Figura 4.4) não apresentou mudanças na absorção. No filme de PC<sub>71</sub>BM, o filme tratado a 200 °C apresentou maior absorbância comparado com o filme sem tratamento térmico e com o filme tratado a 100 °C, que apresentou uma menor absorção como pode ser visto na Figura 4.5. Contudo, na blenda PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM (Figura 4.6), foi observado uma diminuição no espectro de absorção do filme tratado a 200 °C. Esta mudança na intensidade de absorção pode indicar uma degradação no filme após o tratamento térmico.

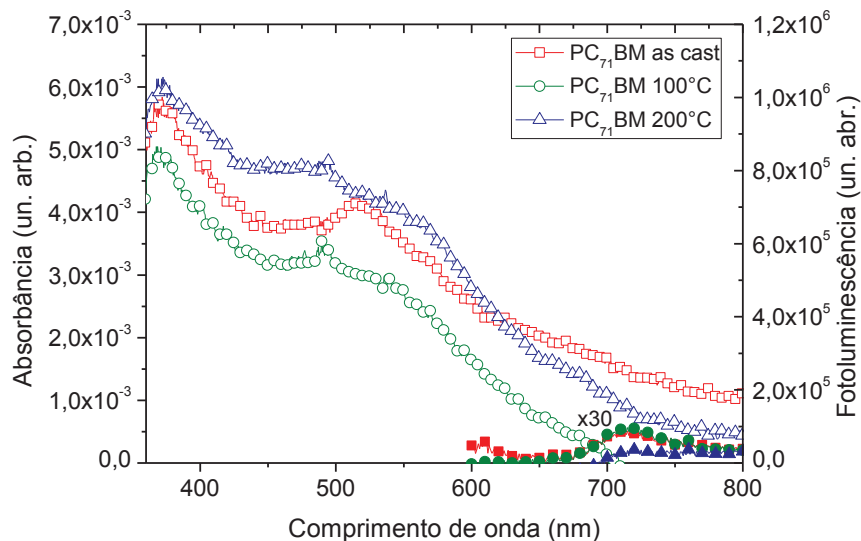
Foi observado na Figura 4.4 uma mudança qualitativa na intensidade da emissão do PSiF-DBT. Após o tratamento térmico de 100 °C uma emissão mais elevada pode ser observada. Esse aumento na emissão do filme tratado termicamente a 100 °C pode contribuir para uma maior quantidade de éxcitons disponíveis no material.

A fotoluminescência da amostra com a mistura de PSiF-DBT e PC<sub>71</sub>BM tratado termicamente a 100 °C é superior à sem tratamento térmico, como é possível analisar na Figura 4.6. Isso significa qualitativamente, que a transferência de elétrons fotoinduzida a partir do PSiF-DBT torna-se menos eficiente após o tratamento de 100 °C. A eficiência da transferência de elétrons depende da distância média entre o polímero conjugado e as moléculas de fulereno. Se a distância entre o polímero e o fulereno se torna comparável com o comprimento de difusão do éxciton (~10 nm), alguns éxcitons não podem alcançar a molécula de fulereno vizinha e recombina-se radiativamente, dando origem do sinal de fotoluminescência, como foi mostrado nas referências [103,104].

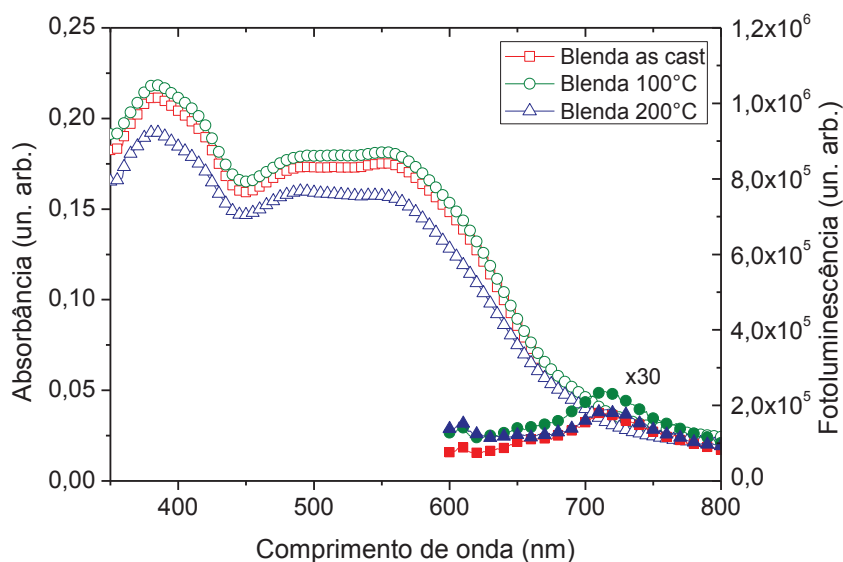


**Figura 4.4:** Espectro de Absorção (símbolos abertos) e Fotoluminescência (símbolos fechados), com excitação de 550 nm, dos filmes com o polímero conjugado PSiF-DBT, sem tratamento térmico

(quadrado vermelho) e tratados a, 100 °C (círculo verde) e a 200 °C (triângulo azul), depositados sobre substrato de quartzo.



**Figura 4.5:** Espectro de Absorção (símbolos abertos) e Fotoluminescência (símbolos fechados), com excitação de 550 nm, dos filmes com a molécula de PC<sub>71</sub>BM, sem tratamento térmico (quadrado vermelho) e tratado a, 100 °C (círculo verde) e a 200 °C (triângulo azul), depositados sobre substrato de quartzo.

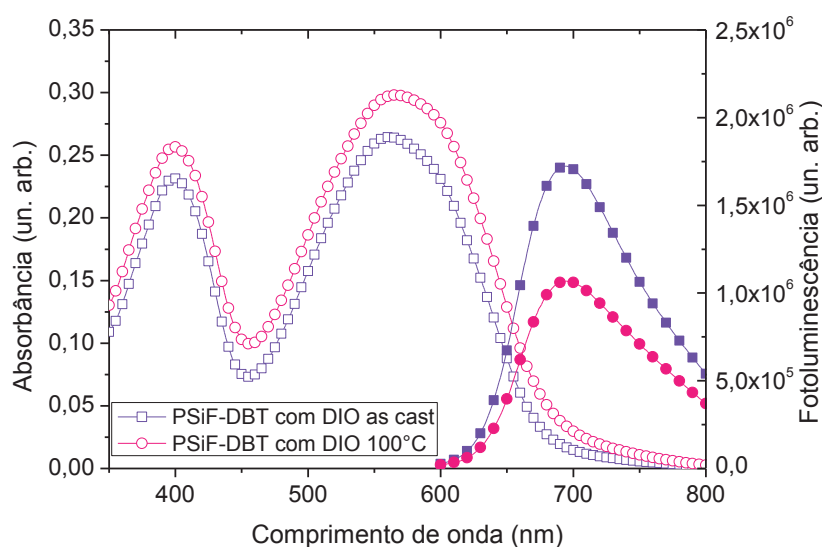


**Figura 4.6:** Espectro de Absorção (símbolos abertos) e Fotoluminescência (símbolos fechados), com excitação de 550 nm, dos filmes com a mistura de PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM sem tratamento térmico (quadrado vermelho) e tratado a, 100 °C (círculo verde) e 200 °C (triângulo azul), depositados sobre substrato de quartzo.

### 4.1.3 Propriedades ópticas dos materiais tratados com DIO e com tratamento térmico.

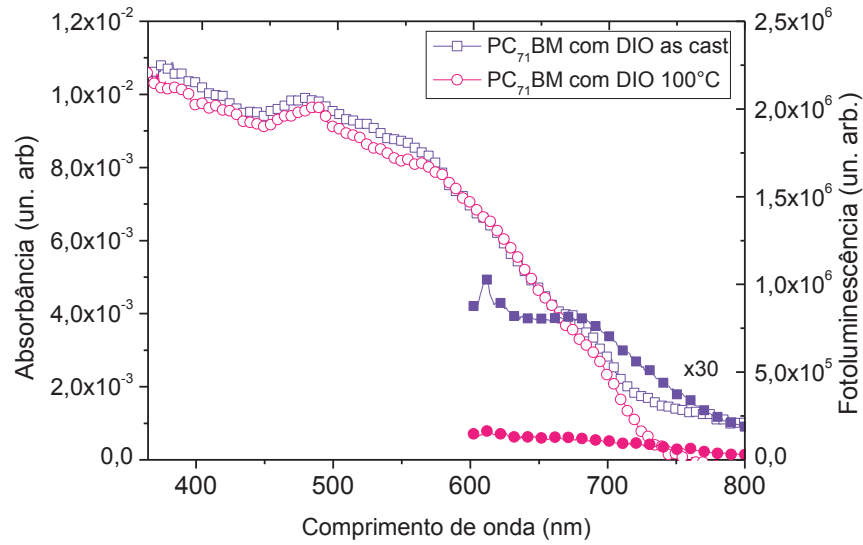
Nesta sessão serão apresentados os gráficos de absorção e fotoluminescência dos filmes tratados com o aditivo DIO, sem tratamento térmico e tratados termicamente a 100 °C.

A influência do aditivo no filme de PSiF-DBT (Figura 4.7) apresentou uma queda na intensidade do espectro de absorção sem tratamento térmico comparado com o filme tratado termicamente a 100 °C . Já espectros de fotoluminescência mostraram um aumento na intensidade do pico do filme sem tratamento térmico, comparado com o filme tratado a 100 °C.



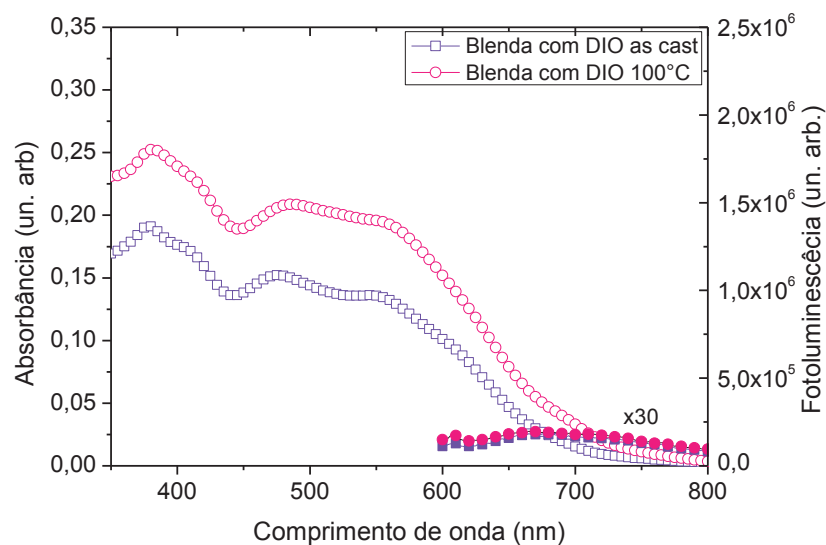
**Figura 4.7:** Espectro de Absorção (símbolos abertos) e Fotoluminescência (símbolos fechados), com excitação de 550 nm, dos filmes de PSiF-DBT tratados com DIO, sem tratamento térmico (quadrado violeta) e tratado a 100 °C (círculo rosa), depositados sobre substrato de quartzo.

Conforme ilustrado na Figura 4.8, o filme com PC<sub>71</sub>BM não apresentou mudanças significativas com o tratamento térmico na absorção.



**Figura 4.8:** Espectro de Absorção (símbolos abertos) e Fotoluminescência (símbolos fechados), com excitação de 550 nm, dos filmes de PC<sub>71</sub>BM tratado com DIO, sem tratamento térmico (quadrado violeta) e tratado a 100 °C (círculo rosa), depositados sobre substrato de quartzo.

Nos filmes com a blenda de PSiF-DBT com o PC<sub>71</sub>BM (Figura 4.9), os gráficos de absorção do filme tratado a 100 °C apresentaram um aumento na absorção, comparada com o filme sem tratamento térmico. Esse aumento está entre os comprimentos de onda de 350 nm a 700 nm. O aumento na absorção óptica pode permitir uma coleta maior de energia para células fotovoltaicas orgânicas tratadas termicamente e com aditivo, melhorando propriedades de transporte e de recombinação e consequentemente interferindo positivamente no desempenho fotovoltaico como foi reportado na referência [105]. Contudo a fotoluminescência não apresentou mudanças na intensidade da emissão.



**Figura 4.9:** Espectro de Absorção (símbolos abertos) e Fotoluminescência (símbolos fechados), com excitação de 550 nm, dos filmes com a mistura de PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM tratado com DIO e sem tratamento térmico (quadrado violeta) e tratado a 100 °C (círculo rosa), depositados sobre substrato de quartzo.

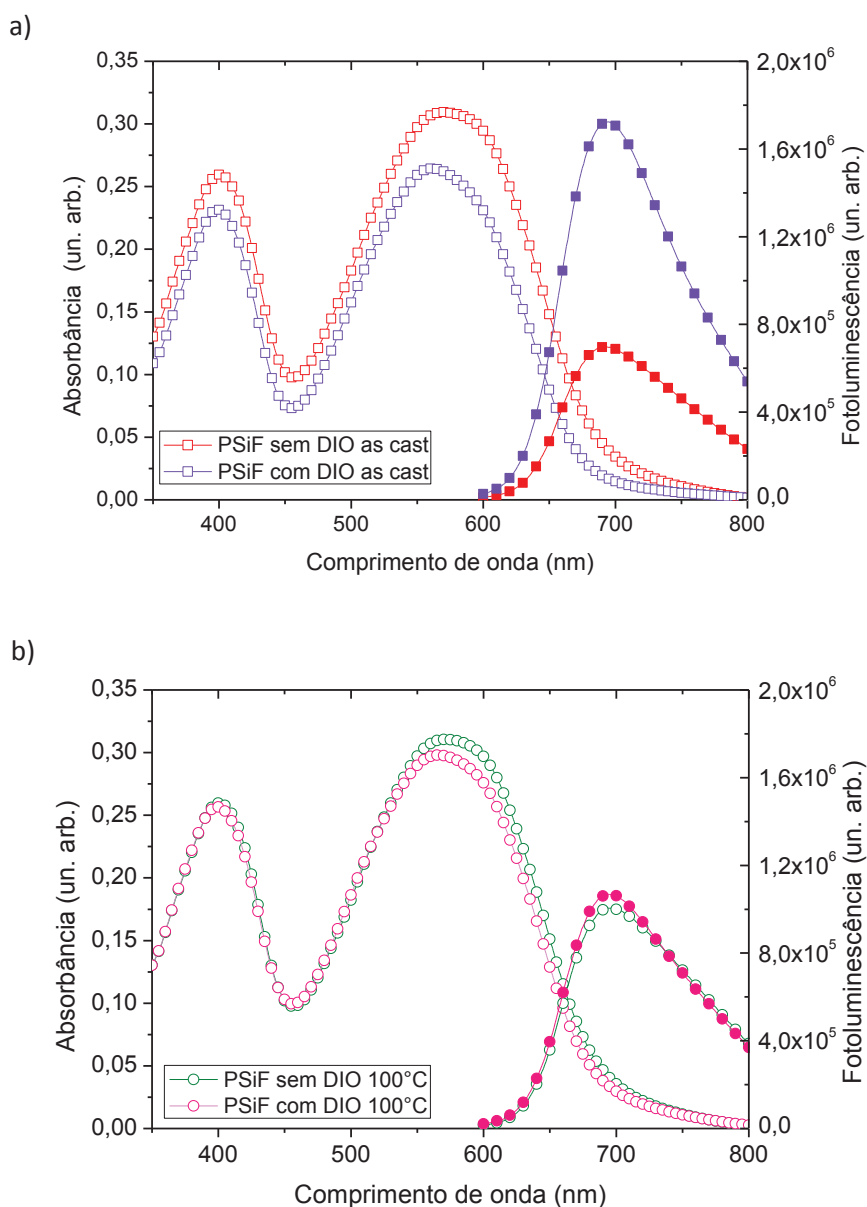
#### 4.1.4 Comparação das propriedades ópticas dos materiais sem o tratamento com DIO e com o tratamento com DIO.

Através dos gráficos de absorção e fotoluminescência, foi possível fazer uma análise comparativa dos filmes sem o tratamento com aditivo e dos filmes tratados com o aditivo DIO.

A Figura 4.10 (a), apresenta a comparação da absorção e fotoluminescência, do filme de PSiF-DBT sem DIO com o filme de PSiF-DBT com DIO, ambos sem tratamento térmico. O espectro de absorção apresenta uma diminuição da intensidade da absorção do filme com DIO. Essa diminuição na intensidade pode estar relacionada com o uso do aditivo. Na solução, o aditivo acaba dividindo espaço com o polímero deixando o polímero menos denso contribuindo em uma diminuição na espessura do filme, podendo ocasionar a diminuição no espectro de absorção e um aumento na emissão.

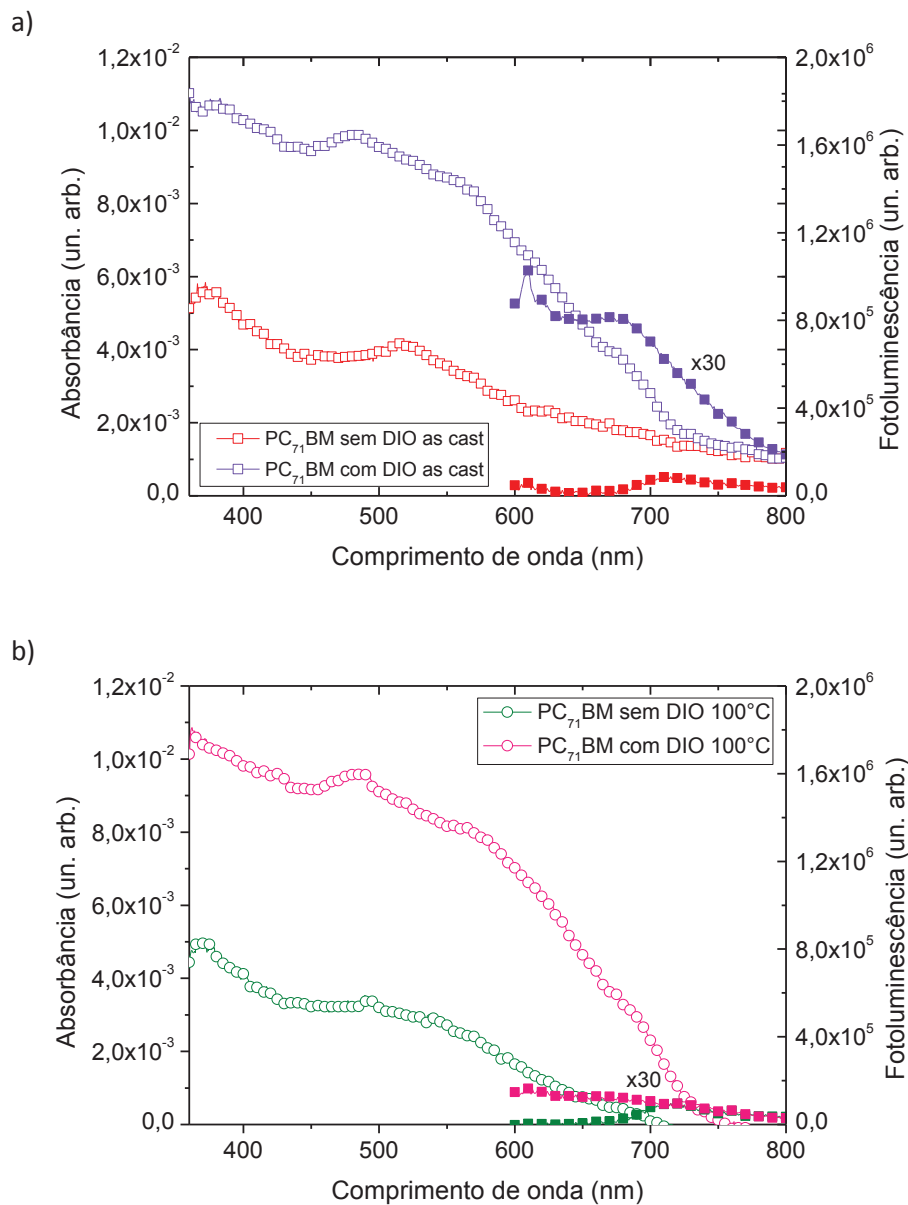
A comparação da absorção e fotoluminescência dos filmes de PSiF-DBT sem DIO e com DIO tratados termicamente a 100 °C é mostrado na Figura 4.10 (b), não apresentando mudanças significativas tanto na absorbância quanto na emissão dos filmes.





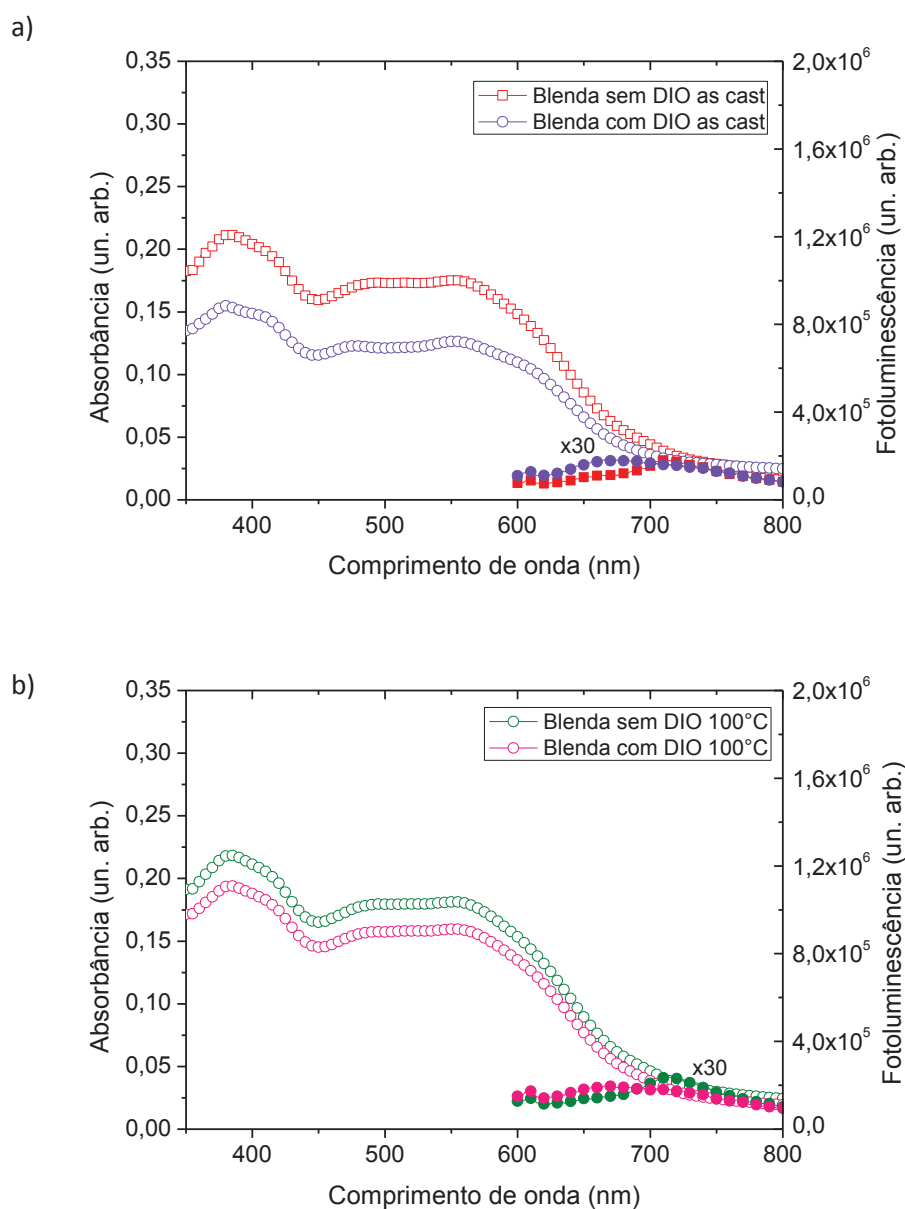
**Figura 4.10:** Comparação dos Espectros sem DIO e com DIO de Absorção e Fotoluminescência dos filmes de: a) PSiF-DBT sem tratamento térmico e b) PSiF-DBT tratado a 100°C.

Para os filmes de PC<sub>71</sub>BM, o tratamento com o aditivo DIO, aumentou a absorção comparado com os filmes sem o DIO em uma ampla faixa entre 400 nm e 700 nm como mostrado nas Figuras 4.11 (a) e (b). Um aumento também foi observado no espectro de emissão.



**Figura 4.11:** Comparação dos Espectros sem DIO e com DIO de Absorção e Fotoluminescência dos filmes de PC<sub>71</sub>BM: a) sem tratamento térmico e b) tratado termicamente a 100 °C.

Através das Figuras 4.12 (a) e (b) que compara os espectros de absorção e fotoluminescência da blenda P*Si*F-DBT:PC<sub>71</sub>BM com e sem aditivo, foi possível observar uma queda na absorção dos filmes tratados com o DIO, tanto para o filme sem tratamento térmico, como para filmes tratados a 100 °C. Esta queda pode estar relacionada com o uso do aditivo na solução.



**Figura 4.12:** Comparação dos Espectros sem DIO e com DIO de Absorção e Fotoluminescência dos filmes com a blenda de PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM; a) sem tratamento térmico e b) tratados termicamente a 100 °C.

## 4.2 Caracterização morfológica

Nesta sessão serão apresentadas as topografias das superfícies dos filmes da blenda PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM em contraste de altura, dos filmes sem tratamento térmico, tratado termicamente a 100 °C e 200 °C, e tratado com aditivo. A área de varredura para a obtenção das imagens foi de 10 µm x 10 µm.

#### 4.2.1 Efeito do tratamento térmico na morfologia

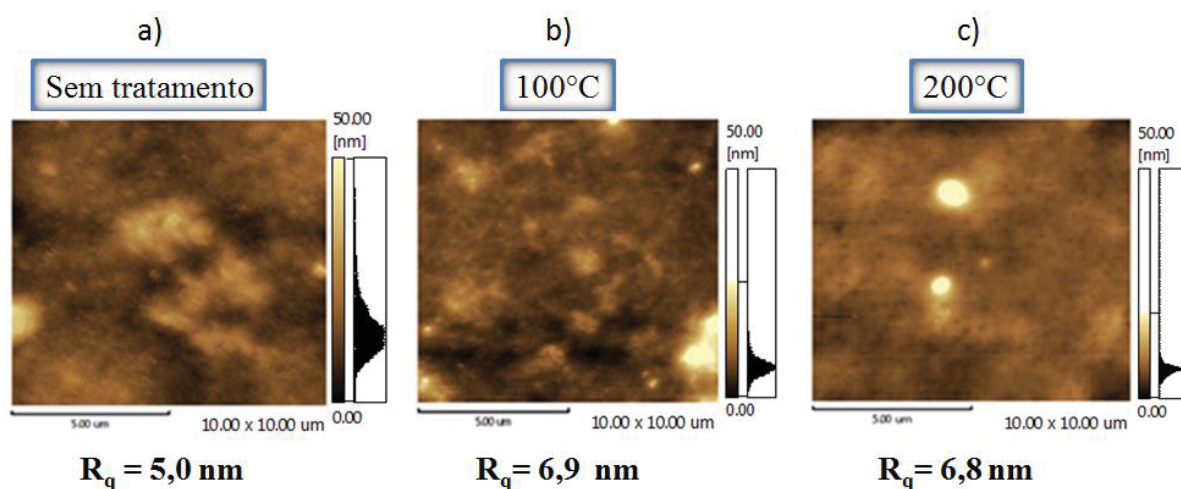
Na Figura 4.13 são apresentadas as imagens de AFM dos filmes com a mistura de PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM depositados sobre substrato de vidro/ITO/PEDOT:PSS para os filmes: (a) sem tratamento térmico, (b) tratado a 100 °C e (c) tratado a 200 °C.

As imagens de AFM para os filmes sem tratamento térmico e tratados a 100 °C e 200°C apresentaram um aspecto homogêneo, não apresentando separação de fase, ou seja, as moléculas de PC<sub>71</sub>BM aparentam estar bem dispersa na matriz polimérica.

A Figura 4.13 (a) apresenta as imagens do filme sem tratamento térmico cuja rugosidade ( $R_q$ ) é em torno de 5,0nm.

Os filmes com tratamentos térmicos a 100 °C e 200 °C por 15 minutos (Figura 4.13 (b) e (c)), onde o solvente passa a evaporar mais rápido, possuem domínios maiores, tendo como rugosidade 6,9 nm e 6,8 nm respectivamente. Este comportamento também foi encontrado na referência [104] com o P3HT.

É possível observar que tanto o tratamento a 100 °C (b) quanto 200 °C (c) aumentaram a rugosidade em 38 %, comparado com o filme sem tratamento térmico (a).



**Figura 4.13:** Morfologia dos filmes com a blenda PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM depositados sobre substrato de ITO/PEDOT-PSS obtida por Microscopia de Força Atômica (escala Z: 50nm): a) PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM sem tratamento térmico, b) PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM tratado a 100 °C e c) PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM tratado a 200 °C.

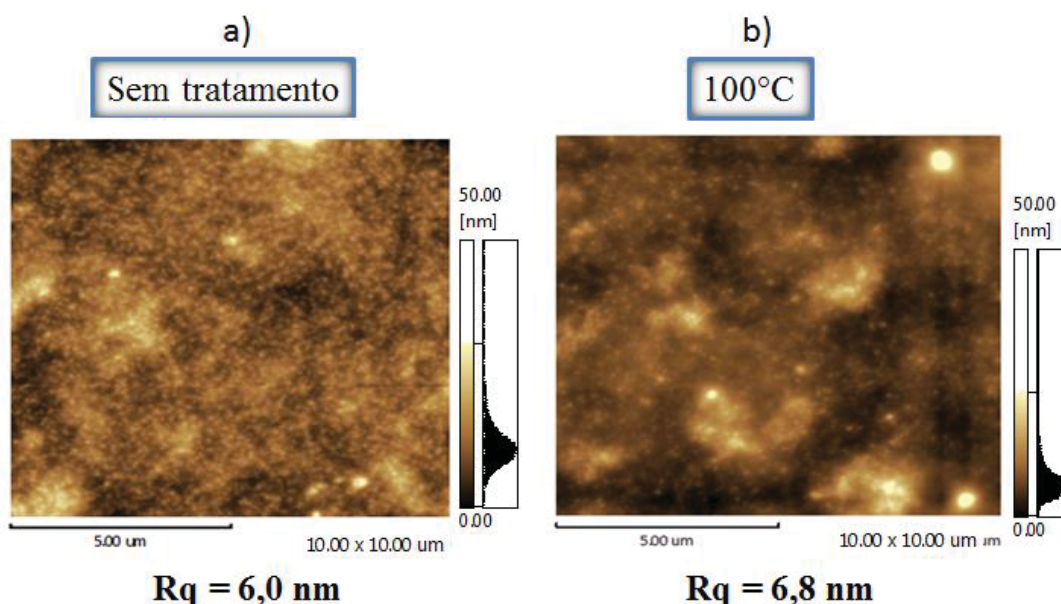
#### 4.2.2 Efeito do tratamento térmico e tratamento com DIO na morfologia

Um método alternativo para tentar controlar a morfologia dos filmes de PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM, é através da adição de um terceiro material, um solvente. Essa metodologia já

foi demonstrada em inúmeros trabalhos [58,59,85,88,105–108]. O aditivo utilizado nesse trabalho foi o 1,8-Diiodoactane (DIO).

A Figura 4.14 apresenta as imagens de AFM dos filmes de PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM com 1% de DIO, depositados sobre substrato de vidro/ITO/PEDOT:PSS para os filmes: (a) sem tratamento térmico e (b) tratado a 100 °C.

Em (a) é possível observar um acúmulo de regiões granuladas por todo o filme sem tratamento térmico, tornando o filme com uma rugosidade de 6,0 nm. Já em (b) para o filme tratado a 100 °C houve uma redução na quantidade de regiões granuladas, em contrapartida, a rugosidade elevou-se em 13% comparado com o filme sem tratamento térmico.



**Figura 4.14:** Morfologia dos filmes com a blenda PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM com 1% do aditivo DIO, depositados sobre substrato de ITO/PEDOT-PSS obtida por Microscopia de Força Atômica (escala Z: 50nm): a) PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM sem tratamento térmico e b) PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM tratado a 100 °C.

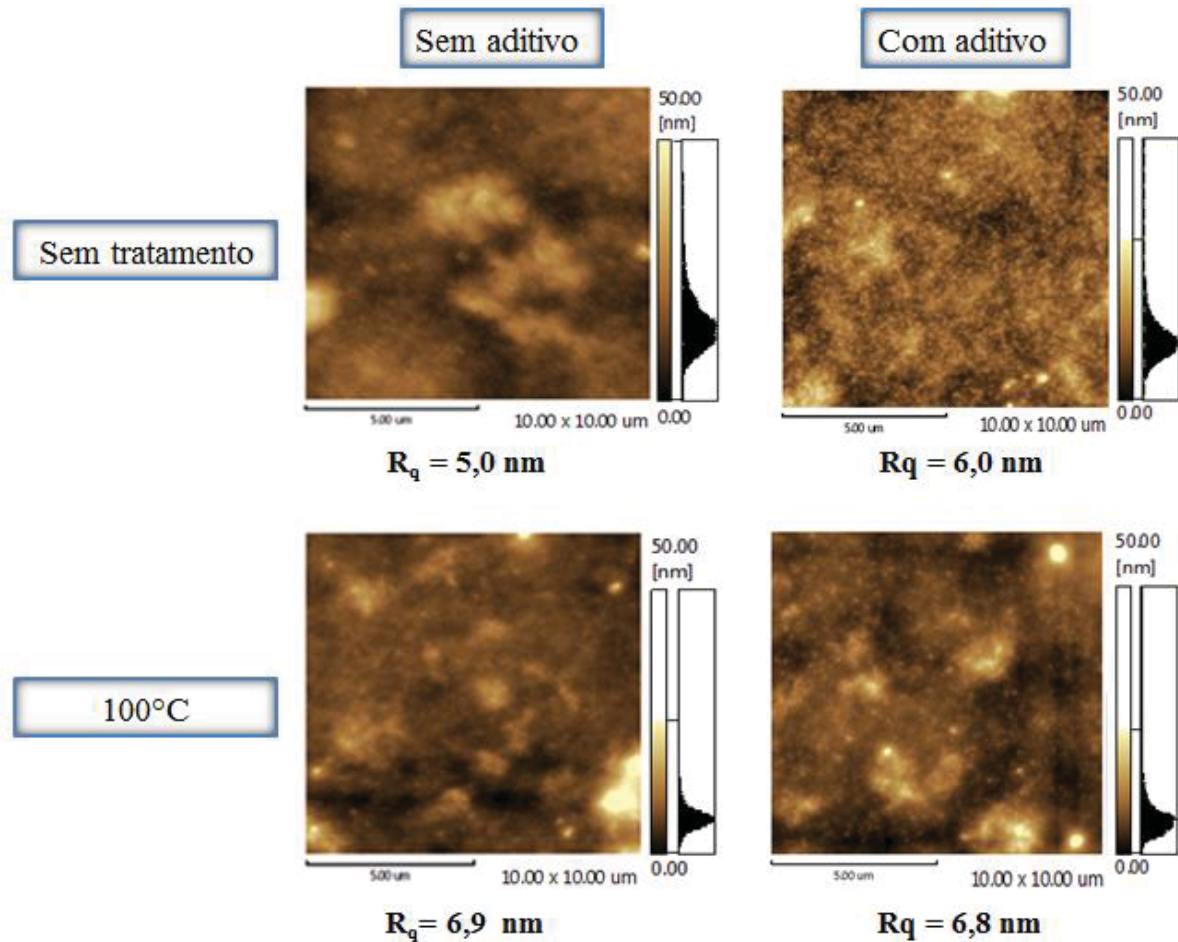
### 4.2.3 Efeito da adição do DIO na morfologia

Para melhor investigar as propriedades causadas na introdução do aditivo, a Figura 4.15 relaciona os filmes sem DIO e com DIO, sem tratamento térmico, e tratado termicamente a 100 °C sem DIO e com DIO.

Os filmes tratados com DIO apresentam regiões granuladas comparados com os filmes sem DIO, tanto para filmes sem tratamento térmico como para os filmes tratados a 100 °C.

O filme sem tratamento térmico com DIO exibe um aumento de 12 % na rugosidade comparado com o filme sem DIO. Já os filmes tratados termicamente sem DIO e com DIO,

não apresentaram mudanças significativas na rugosidade, passando de 6,9 nm para 6,8 nm respectivamente.



**Figura 4.15:** Comparação das imagens de AFM dos dispositivos sem DIO e com DIO sem tratamento térmico e tratado termicamente a 100 °C.

A fim de tentar compreender o que acontece quando os filmes passam por alguns tratamentos térmicos e tratamento com aditivo em BHJ de PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM, a análise e comparação dos parâmetros elétricos são de extrema importância.

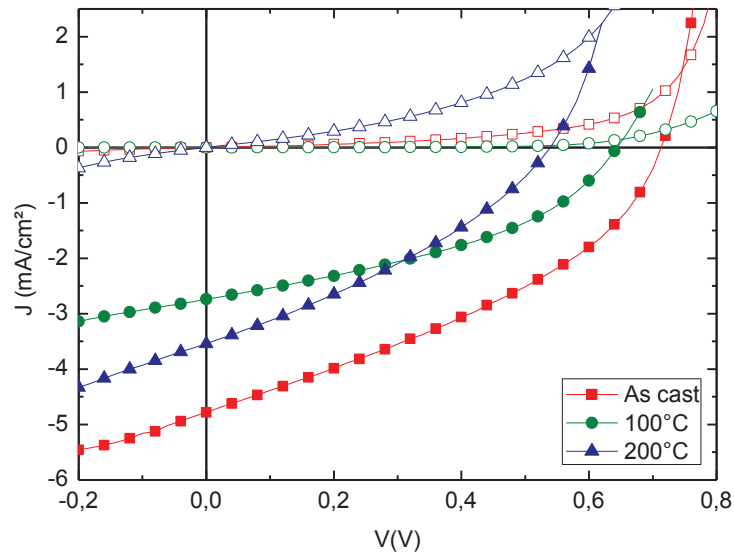
### 4.3 Caracterização elétrica

Neste tópico serão apresentadas as caracterizações elétricas dos dispositivos onde a camada fotossensível é composta por uma mistura dos materiais PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM. Foram investigados dispositivos sem tratamento térmico, tratados termicamente a 100 °C e 200 °C e tratado com o aditivo DIO.

Os dispositivos possuem uma espessura média de 40 nm. E, para uma melhor análise dos resultados obtidos, foram feitos uma média com cinco dispositivos de cada método de fabricação, sendo estes dispositivos de diferentes amostras e fabricados em dias diferentes.

#### 4.3.1 Dispositivos com tratamento térmico

A Figura 4.16 apresenta as curvas  $J-V$  no escuro e sob iluminação, que melhor representam os resultados médios dos dispositivos fotovoltaicos sem tratamento térmico, e com a camada ativa tratada a 100 °C e a 200 °C. A Tabela 4.1 apresenta os parâmetros referentes às curvas características ( $J-V$ ) da Figura 4.16, e os parâmetros fotovoltaicos médios são mostrados na Tabela 4.2.



**Figura 4.16:** Curvas características  $J-V$  representativas, para os dispositivos BHJ no escuro (símbolos abertos) e sob iluminação (símbolos fechados), sem tratamento térmico (quadrado vermelho) e tratados a, 100 °C (círculo verde) e 200 °C (triângulo azul).

**Tabela 4.1:** Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos coerentes com a média, utilizados nas curvas características  $J-V$  da Figura 4.16.

	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$FF$ (%)	$\eta$ (%)
<i>As cast</i>	0,71	4,8	37	1,3
100 °C	0,65	2,7	40	0,71
200 °C	0,54	3,5	34	0,63



**Tabela 4.2:** Parâmetros fotovoltaicos médios dos dispositivos BHJ, sem tratamento térmico e tratados a 100 °C e 200 °C.

	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$FF$ (%)	$\eta$ (%)
<i>As cast</i>	0,68±0,1	5,4±0,9	37±2	1,4±0,5
100 °C	0,61±0,07	3,7±0,8	37±3	0,81±0,1
200 °C	0,51±0,06	4,2±0,6	33±1	0,72±0,2

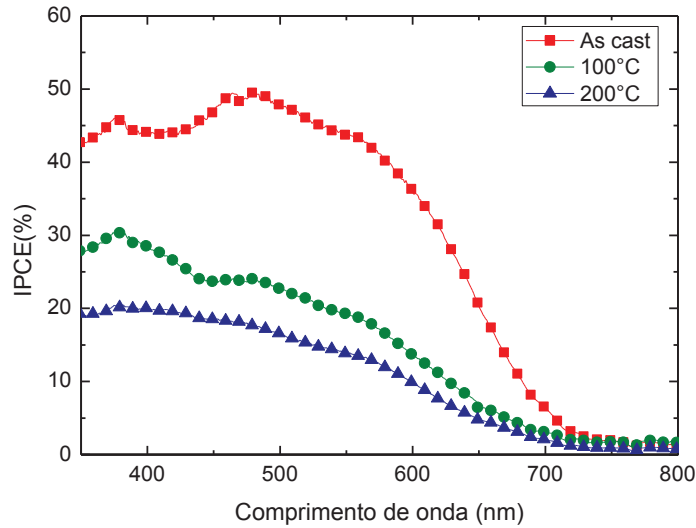
Os dispositivos mais eficientes foram com os filmes sem tratamento térmico, apresentando os seguintes parâmetros médios:  $V_{oc} = (0,68 \pm 0,1)$  V;  $J_{sc} = (5,4 \pm 0,9)$  mA/cm<sup>2</sup>;  $FF = (37 \pm 2)$  % e  $\eta = (1,4 \pm 0,5)$  %, sendo que o dispositivo melhor obtido neste trabalho, foi com uma eficiência de 2%. Uma alta eficiência de conversão de potência sem tratamento térmico para dispositivos BHJ com camada ativa de PSiF-DBT:PC<sub>61</sub>BM também foi relatada na referência [109]. Ao comparar os resultados do dispositivo sem tratamento térmico e com os tratados a 100 °C e 200 °C é possível observar que, com os tratamentos térmicos, ocorreu uma diminuição no  $V_{oc}$ , sendo que os filmes tratados a 200 °C obtiveram a menor tensão de circuito aberto. Essa diminuição do  $V_{oc}$  pode ter sido causada pela morfologia dos filmes, como foi demonstrado nas referências [55,72,75,110]. Conforme apresentado na caracterização morfológica (Figura 4.13), os dispositivos com tratamento térmico mostraram um aumento significativo na rugosidade podendo influenciar no transporte e na coleta de carga, influenciando na diminuição da eficiência de conversão de potência [55]. Além disso, é possível observar uma diminuição no fator de preenchimento entre os dispositivos com filme sem tratamento térmico e tratado a 200 °C, de  $(37 \pm 2)$  % para  $(33 \pm 1)$  % respectivamente, interferindo também na melhora do dispositivo.

A resposta espectral dos dispositivos BHJ, sem tratamento térmico e tratado a 100 °C e 200 °C corroboram com os respectivos valores das eficiências de conversão de potência e é apresentado na Figura 4.17. Os espectros de eficiência quântica externa dos dispositivos seguem próximos das bandas de absorção do filme de PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM, mostrado na Figura 4.6, demonstrado também na referência [82].

Para o dispositivo sem tratamento térmico, a maior eficiência de conversão é mostrada sobre uma ampla região do espectro visível, entre 400 nm e 550 nm, onde o máximo da eficiência de conversão é aproximadamente 50%. A partir do tratamento térmico, a eficiência



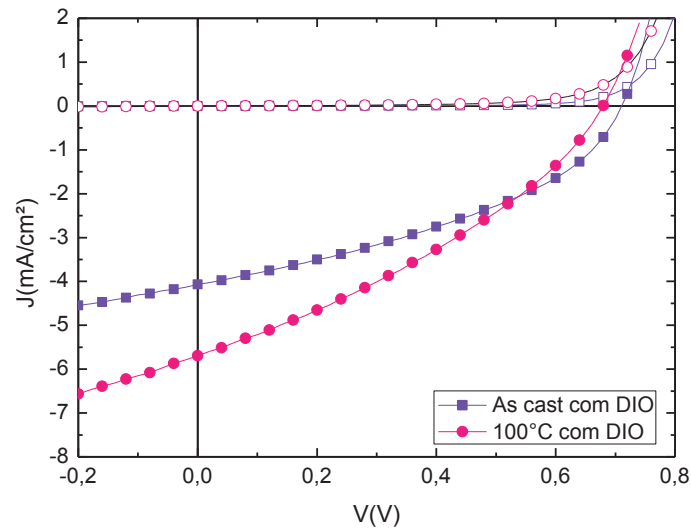
de conversão de potência teve uma queda, passando a 25% para o dispositivo tratado a 100°C e 18 % para o dispositivo tratado a 200°C.



**Figura 4.17:** Eficiência quântica externa (IPCE) representativa para os dispositivos BHJ, sem tratamento térmico e tratados a 100 °C e 200 °C.

### 4.3.2 Dispositivos tratados com DIO na camada ativa

A Figura 4.18 apresenta as curvas  $J-V$  no escuro e sob iluminação de que melhor representam os resultados médios dos dispositivos fotovoltaicos sem tratamento térmico, e com a camada ativa tratada a 100 °C com a adição do DIO. A Tabela 4.3 apresenta os parâmetros referentes às curvas características ( $J-V$ ) da Figura 4.18, e os parâmetros fotovoltaicos médios são mostrados na Tabela 4.4.



**Figura 4.18:** Curvas características  $J$ - $V$  representativas, para os dispositivos BHJ, no escuro (símbolos abertos) e sob iluminação (símbolos fechados), com 1 % de DIO, sem tratamento térmico (quadrado violeta) e tratado a 100 °C (círculo rosa).

**Tabela 4.3:** Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos coerentes com a média utilizados nas curvas características  $J$ - $V$  da Figura 4.18.

	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$FF$ (%)	$\eta$ (%)
<b>As cast com DIO</b>	0,71	4,1	39	1,1
<b>100 °C com DIO</b>	0,67	5,7	34	1,3

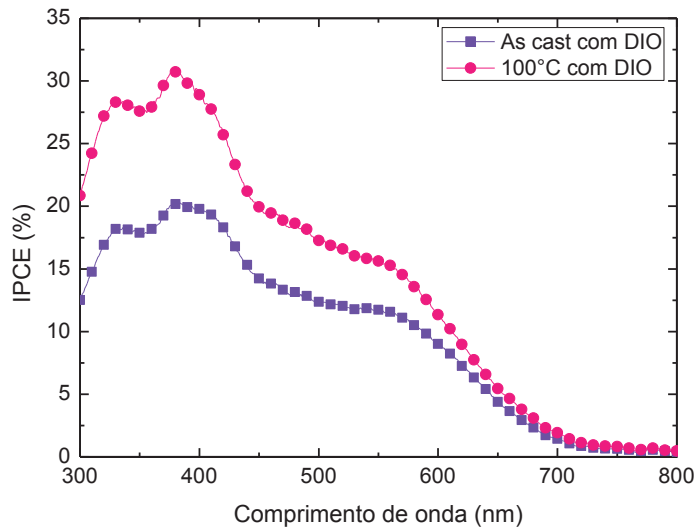
**Tabela 4.4:** Parâmetros fotovoltaicos médios dos dispositivos BHJ com 1 % de DIO, sem tratamento térmico e tratado a 100 °C.

	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$FF$ (%)	$\eta$ (%)
<b>As cast com DIO</b>	0,69±0,02	3,7±0,3	40±3	1,0±0,1
<b>100 °C com DIO</b>	0,64±0,05	4,6±0,8	40±6	1,2±0,2

Os melhores dispositivos foram os dispositivos com filmes tratados a 100 °C, apresentando os seguintes parâmetros:  $V_{oc} = (0,64 \pm 0,05)$  V;  $J_{sc} = (4,6 \pm 0,8)$  mA/cm<sup>2</sup>;  $FF = (40 \pm 6)$  %;  $\eta = (1,2 \pm 0,2)$  % como é mostrado na Tabela 4.4

Da mesma forma como observado nos dispositivos sem DIO, os filmes com tratamento de 100 °C demonstraram um pequeno decréscimo no  $V_{oc}$ , mas nesse caso, ainda dentro do desvio padrão. Esse decréscimo pode ter sido causado pelo pequeno aumento da rugosidade, como mostrado na caracterização morfológica (Figura 4.14 (b)). O fator de preenchimento não teve alterações significativas, estabelecendo o aumento da eficiência pelo aumento de  $J_{sc}$  de  $3,7\pm 0,3$  mA/cm<sup>2</sup> para os filmes sem tratamento térmico, para  $4,6\pm 0,8$  mA/cm<sup>2</sup> para os tratados a 100 °C.

A resposta espectral dos dispositivos BHJ com 1 % de DIO, sem tratamento térmico e tratado a 100 °C que corroboram com os respectivos valores das eficiências de conversão de potência é apresentado na Figura 4.19. O melhor aproveitamento de luz ocorre na região do espectro visível entre 350 nm e 560 nm. Os espectros de eficiência quântica externa dos dispositivos seguem próximos das bandas de absorção do filme de PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM, mostrado na Figura 4.9. A comparação das curvas de IPCE mostra que a eficiência de fotocorrente dos dispositivos aumenta com a temperatura. Para o dispositivo tratado a 100 °C, o valor do IPCE é em torno de 30%, e para o dispositivo sem tratamento térmico o IPCE igual 20 %.



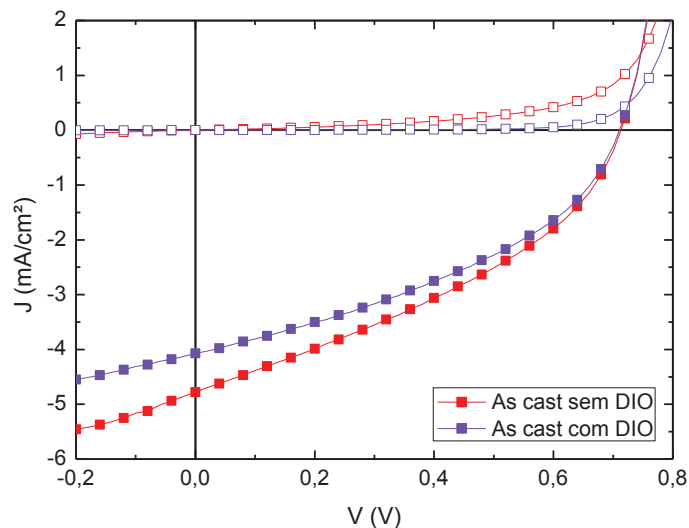
**Figura 4.19:** Eficiência quântica externa (IPCE) representativa para os dispositivos BHJ com adição de 1 % de DIO, sem tratamento térmico e tratado a 100 °C.

### 4.3.3 Comparação dos dispositivos com e sem DIO na camada ativa.

Para um melhor entendimento do efeito do aditivo nos filmes, as Figuras 4.20 e 4.21 apresentam uma comparação entre os dispositivos sem tratamento térmico, sem DIO e com DIO e entre os dispositivos tratados termicamente a 100 °C sem DIO e com DIO.

Os melhores dispositivos fotovoltaicos sem tratamento térmico foram com filmes sem DIO apresentando um valor médio da eficiência de conversão de potência de  $(1,4\pm 0,5)\%$ .

Através da Figura 4.20 e da Tabela 4.5 é possível observar que não foi obtido mudanças significativas nos parâmetros de  $V_{oc}$  e  $FF$ , destacando que o aumento da eficiência se deu pelo aumento de  $J_{sc}$ , de  $(3,7\pm 0,3)$  mA/cm<sup>2</sup> para  $(5,4\pm 0,9)$  mA/cm<sup>2</sup> para dispositivos com DIO e sem DIO respectivamente. Esse aumento pode ter sido influenciado pela morfologia dos filmes. As imagens de AFM (Figura 4.15) mostraram muitas regiões granuladas nos filmes com DIO e um aumento na rugosidade em torno de 12 % em comparação com o filme sem DIO. O aumento na rugosidade pode afetar as propriedades elétricas do dispositivo, interferindo no transporte de carga, podendo prejudicar no desempenho dos dispositivos com DIO.



**Figura 4.20:** Comparação das curvas características  $J$ - $V$  representativas dos dispositivos BHJ sem DIO e com DIO, sem tratamento térmico.

**Tabela 4.5:** Comparação entre os dispositivos sem tratamento térmico, sem DIO e com DIO.

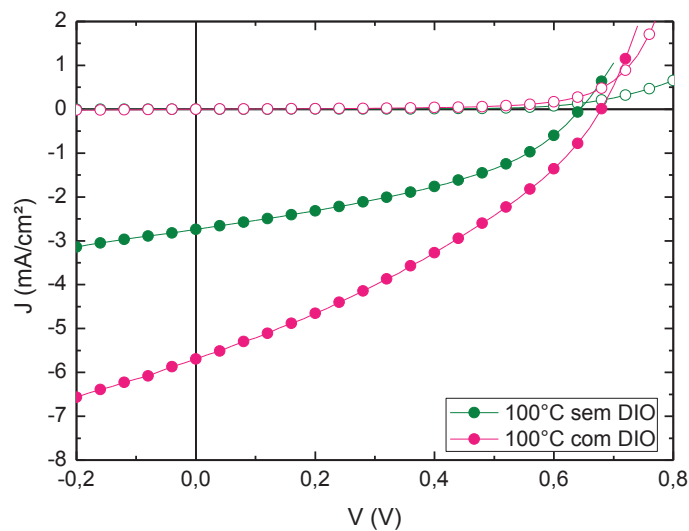
	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$FF$ (%)	$\eta$ (%)
<b>As cast sem DIO</b>	$0,68\pm 0,1$	$5,4\pm 0,9$	$37\pm 2$	$1,4\pm 0,5$
<b>As cast com DIO</b>	$0,69\pm 0,02$	$3,7\pm 0,3$	$40\pm 3$	$1,0\pm 0,1$

Conforme mostrado na Figura 4.21, que apresenta as curvas  $J$ - $V$  dos dispositivos tratados termicamente a 100 °C sem DIO e com DIO observou-se um aumento significativo

no  $J_{sc}$  e um pequeno aumento no  $V_{oc}$  nos filmes com DIO comparando com os dispositivos sem DIO. Essa característica tornou os dispositivos com DIO 48 % mais eficientes, com uma eficiência de  $(1,2\pm 0,2)$  % comparada com  $(0,81\pm 0,1)$  % sem DIO, como é mostrado na Tabela 4.6.

Esse aumento no  $J_{sc}$  pode ser atribuído ao uso do DIO como aditivo nos dispositivos BHJ. Nos últimos anos, tem se mostrado crucial o uso de aditivos em dispositivos fotovoltaicos. O uso de aditivos pode aumentar o caráter cristalino dos domínios dos filmes e também aumentar a organização do ordenamento dos polímeros. Essa característica pode melhorar a mobilidade de elétrons e aumentar também o  $J_{sc}$  dos dispositivos, conforme foi mostrado na referência [40].

Através das imagens de AFM (Figura 4.15) é possível analisar que o filme com DIO apresentou pequenas regiões granuladas comparando com o filme sem DIO, em contrapartida, as rugosidades dos filmes se mostraram muito semelhante.



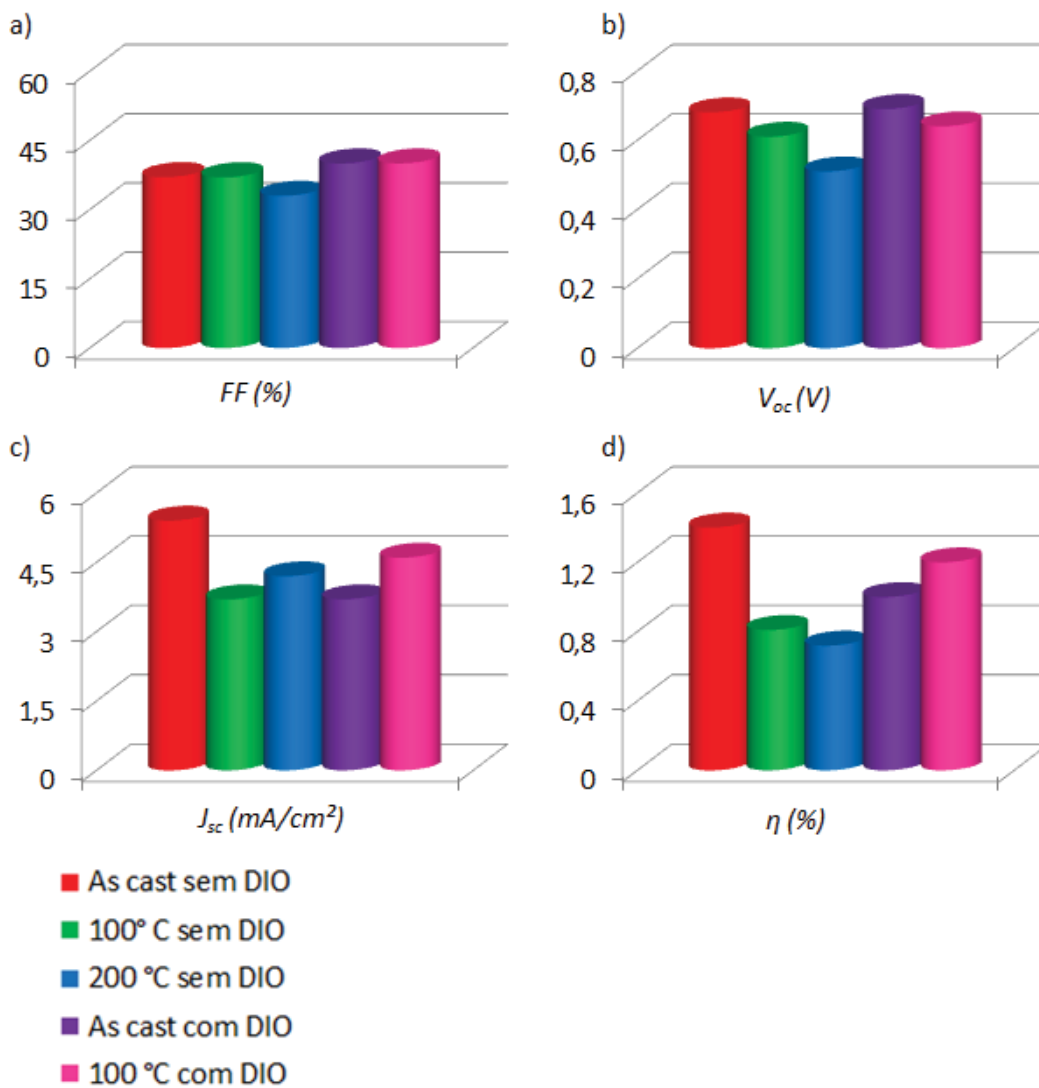
**Figura 4.21:** Comparação das curvas características  $J$ - $V$  representativas, dos dispositivos BHJ sem DIO e com DIO, tratados a 100 °C.

**Tabela 4.6:** Comparação entre os dispositivos tratados a 100 °C, sem DIO e com DIO.

	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$FF$ (%)	$\eta$ (%)
<b>100 °C sem DIO</b>	$0,61\pm 0,07$	$3,7\pm 0,8$	$37\pm 3$	$0,81\pm 0,1$
<b>100 °C com DIO</b>	$0,64\pm 0,05$	$4,6\pm 0,8$	$40\pm 6$	$1,2\pm 0,2$

De forma geral, como é mostrado na Figura 4.22, que compara os parâmetros de todos os dispositivos fotovoltaicos orgânicos fabricados neste trabalho, o melhor desempenho não pode ser atribuído ao  $FF$  dos diferentes dispositivos, pois apresenta bastante semelhança entre os valores obtidos, como pode ser observado na Figura 4.22 (a), mas podem ser atribuídos, além das mudanças na rugosidade, pelas alterações dos parâmetros  $V_{oc}$  e  $J_{sc}$ , como mostrado na Figura 4.22 (b) e na Figura 4.22 (c) respectivamente.

Por fim, as mudanças morfológicas através do tratamento térmico e com a inclusão do aditivo não foram suficientes para melhorar a performance dos dispositivos com a blenda de P*Si*F-DBT:PC<sub>71</sub>BM, atribuindo os melhores resultados para dispositivos sem tratamento térmico e sem DIO, como exibido na Figura 4.22 (d).



**Figura 4.22:** Comparação dos parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos sem DIO e com DIO.

## Capítulo 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho, foi investigado o efeito do tratamento térmico com diferentes temperaturas, bem como o tratamento com aditivo DIO no desempenho de dispositivos fotovoltaicos na estrutura de heterojunção em volume baseados na blenda de PSiF-DBT:P<sub>71</sub>BM.

Através da caracterização óptica dos filmes com PSiF:DBT foi mostrado um comportamento muito semelhante na absorção dos filmes após o tratamento térmico nos filmes sem DIO, por outro lado o filme com DIO sem tratamento térmico apresentou uma menor intensidade no espectro de absorção comparada com o filme tratado a 100 °C. Contudo, uma maior intensidade da emissão foi constatada. Em filmes sem DIO, após o tratamento térmico de 100 °C uma emissão mais elevada foi observada, e em filmes tratados com DIO uma maior emissão foi observada sem o tratamento térmico. Esse aumento na emissão pode contribuir para uma maior quantidade de éxcitons disponíveis no material.

No filme da blenda PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM sem DIO, após o tratamentos térmico de 200 °C uma pequena queda na intensidade do espectro de absorção foi observada, podendo estar relacionada com uma degradação da amostra. Para os filmes com DIO foi apresentado um aumento na absorção quando tratado a 100 °C comparado com o filme sem tratamento térmico. Ao comparar as blendas com DIO e sem DIO, foi demonstrada uma alteração na absorção dos filmes, podendo estar relacionada com a adição do DIO na solução, influenciando na espessura e na densidade do filme.

A caracterização morfológica das imagens de AFM mostrou que as moléculas de PC<sub>71</sub>BM aparentam estar bem dispersa na matriz polimérica. Após o tratamento térmico, um aumento na rugosidade foi analisado em filmes sem DIO e com DIO. Em contrapartida um maior acúmulo de regiões granuladas foi observado em filmes tratados com DIO.

A partir da caracterização elétrica, foi observado que os dispositivos sem tratamento com DIO e tratados com DIO não apresentaram mudanças significativas no valor da eficiência de conversão de potência. A maior média de eficiência relatada foi para dispositivos sem tratamento térmico e sem a adição do DIO, correspondendo a  $\eta = (1,4 \pm 0,5)$  %.

Para os filmes tratados termicamente sem aditivo, foi verificado através das curvas características J-V e através do IPCE, que a eficiência de conversão de potência diminuiu com o efeito da temperatura. Essa diminuição pode ser atribuída à diminuição do valor da tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) com o aumento da temperatura, podendo estar relacionada com as

mudanças morfológicas dos filmes, como por exemplo, com o aumento da rugosidade dos filmes tratados termicamente.

A diminuição no  $V_{oc}$  também foi relatada para dispositivos tratados com DIO, mas neste caso a eficiência de conversão de potência teve um pequeno aumento em dispositivos tratados termicamente comparado com dispositivos sem tratamento térmico. Esse aumento pode estar relacionado com a morfologia dos filmes. O filme com DIO tratado a 100°C aparentemente apresentou regiões mais suaves comparados com filmes sem tratamento térmico mesmo com o aumento da rugosidade.

Portanto, a inclusão do DIO reduziu a eficiência quando comparado aos dispositivos sem tratamento térmico na camada ativa. Ao tratar a 100°C houve uma mudança, passando o melhor desempenho para os dispositivos que contém DIO.

Por fim, foi possível constatar que a morfologia dos filmes é um fator determinante no desempenho de dispositivos na estrutura BHJ. Além de tratamentos térmicos e tratamentos com aditivos, alguns outros parâmetros influenciam na morfologia dos filmes, bem como na eficiência de conversão de potência, como por exemplo, a miscibilidade dos materiais, tornando a previsão e o controle da morfologia uma tarefa bastante complexa.

### **Sugestões de trabalhos futuros:**

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

- 1) Estudar diferentes concentrações da solução de PSiF-DBT:PC<sub>71</sub>BM, visando analisar qual a interferência nos dispositivos fotovoltaicos.
- 2) Investigar a influência da massa molar do polímero PSiF-DBT.
- 3) Medir a mobilidade das blendas.
- 4) Alterar a porcentagem de DIO.
- 5) Utilizar outras técnicas para analisar a morfologia dos filmes, como por exemplo, microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia eletrônica de varredura (SEM).



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Tress, W. *Organic Solar Cells: Theory, Experiment, and Device Simulation*. [2014].
2. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. Available at: <http://www.pnas.org/content/103/43/15729.full>. (Accessed: 12th November 2016)
3. Cheng, Y.-J., Yang, S.-H. & Hsu, C.-S. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **109**, (2009).
4. Chapin, D. M., Fuller, C. S. & Pearson, G. L. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power [3]. *J. Appl. Phys.* **25**, (1954).
5. Topham, P. D., Parnell, A. J. & Hiorns, R. C. Block copolymer strategies for solar cell technology. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **49**, (2011).
6. Gregg, B. A. & Hanna, M. C. Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation. *J. Appl. Phys.* (2003).
7. Solar Cells. Available at: [http://www.speedace.info/solar\\_cells.htm](http://www.speedace.info/solar_cells.htm). (Accessed: 12th November 2016)
8. Go green or no home in San Francisco — solar panels become mandatory. Available at: <http://www.digitaltrends.com/home/san-francisco-buildings-solar-panels/>. (Accessed: 12th November 2016)
9. Scharber, M. C. & Sariciftci, N. S. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. *Prog. Polym. Sci.* **38**, (2013).
10. Renewable Energies: The Promise Of Organic Solar Cells. Available at: <https://www.sciencedaily.com/releases/2009/04/090409151444.htm>. (Accessed: 20th October 2016)
11. Nanotechnology Now. Available at: [http://www.nanotechnology.com/news.cgi?story\\_id=35675](http://www.nanotechnology.com/news.cgi?story_id=35675). (Accessed: 20th October 2016)
12. Environmentally compatible organic solar cells in the future. Available at: <https://www.sciencedaily.com/releases/2014/04/140416090437.htm>. (Accessed: 14th November 2016)
13. The future of low-cost solar cells. Available at: <http://cen.acs.org/articles/94/i18/future-low-cost-solar-cells.html>. (Accessed: 14th November 2016)
14. Hoppe, H. *et al.* Nanoscale morphology of conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunction solar cells. *Adv. Funct. Mater.* **14**, (2004).
15. Photovoltaic Research. Available at: <http://www.nrel.gov/pv/>. (Accessed: 15th October 2016)

16. Van Bavel, S. S., Bärenklau, M., De With, G., Hoppe, H. & Loos, J. P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Impact of blend composition and 3D morphology on device performance. *Adv. Funct. Mater.* **20**, (2010).
17. Pivrikas, A., Neugebauer, H. & Sariciftci, N. S. Influence of processing additives to nano-morphology and efficiency of bulk-heterojunction solar cells: A comparative review. *Sol. Energy* **85**, (2011).
18. Chiang, C. K. *et al.* Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **39**, (1977).
19. The Nobel Prize in Chemistry 2000. Available at: [https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000/](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/). (Accessed: 10th December 2016)
20. Facchetti, A.  $\pi$ -Conjugated polymers for organic electronics and photovoltaic cell applications. *Chem. Mater.* **23**, (2011).
21. Jenekhe, S. A. & Osaheni, J. A. Excimers and exciplexes of conjugated polymers. *Science* **265**, (1994).
22. Canestraro, C. D. Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos. Tese de doutorado (2010).
23. Roman, L. S. Organic Photodiodes. Tese de doutorado (2000).
24. Padilla, R. M. A. Estudo de transporte de carga de polímeros de polianilina. Dissertação de mestrado (2011).
25. Salvatierra, R. V. Filmes finos de polímeros conjugados e nanoestruturas de carbono obtidos em interfaces líquido-líquido: síntese, caracterização e aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Tese de doutorado (2014).
26. Jan, L. & Koster, A. Device physics of donor / acceptor-blend solar cells. Tese de doutorado (2007).
27. Clarke, T. M. & Durrant, J. R. Charge photogeneration in organic solar cells. *Chem. Rev.* **110**, (2010).
28. Chandross, M. *et al.* Excitons in poly(para-phenylenevinylene). **50**, (1994).
29. Li, G. *et al.* High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nat. Mater.* **4**, (2005).
30. Ma, W., Yang, C., Gong, X., Lee, K. & Heeger, A. J. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. *Adv. Funct. Mater.* **15**, (2005).

31. Huang, F. *et al.* Development of new conjugated polymers with donor-pi-bridge-acceptor side chains for high performance solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, (2009).
32. Song, J. *et al.* Conjugated polymers with broad absorption: synthesis and application in polymer solar cells. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.* **49**, (2008).
33. Zhou, H., Yang, L., Stoneking, S. & You, W. A weak donor-strong acceptor strategy to design ideal polymers for organic solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, (2010).
34. Zhou, H., Yang, L. & You, W. Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells. *Macromolecules* **45**, (2012).
35. Scharber, M. C. *et al.* Influence of the bridging atom on the performance of a low-bandgap bulk heterojunction solar cell. *Adv. Mater.* **22**, (2010).
36. Guilbert, A. A. Y. *et al.* Influence of bridging atom and side chains on the structure and crystallinity of cyclopentadithiophene-benzothiadiazole polymers. *Chem. Mater.* **26**, (2014).
37. Brabec, C. J., Hauch, J. a., Schilinsky, P. & Waldauf, C. Production Aspects of Organic Photovoltaics and Their Impact on the Commercialization of Devices. *MRS Bull.* **30**, 50–52 (2005).
38. Park, S. H. *et al.* Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nat. Photonics* **3**, (2009).
39. Koster, L. J. A., Smits, E. C. P., Mihailetschi, V. D. & Blom, P. W. M. Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **72**, (2005).
40. Lu, L. *et al.* Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. *Chem. Rev.* **115**, (2015).
41. Spanggaard, H. & Krebs, F. C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **83**, (2004).
42. Brabec, C. J., Sariciftci, N. S. & Hummelen, J. C. Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **11**, (2001).
43. Petritsch, K. Organic Solar Cell Architectures. *Tech. Univ. Graz Austria, Dr. Thesis* **1**, (2000).
44. Hoppe, H. & Sariciftci, N. Organic solar cells: An overview. *J. Mater. Res.* **19**, (2004).
45. Deibel, C. & Dyakonov, V. Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells. *Rep. Prog. Phys.* **73**, (2010).
46. Tang, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* **48**, (1986).

47. Sariciftci, N. S. *et al.* Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.* **62**, (1993).
48. Halls, J. J. M. *et al.* Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Letters to Nature* **376**, (1995).
49. Li, G., Zhu, R. & Yang, Y. Polymer solar cells. *Nat. Photon.* **6**, (2012).
50. Yu Gang & *et. al.* Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science (80-. ).* **270**, 1789 (1995).
51. Zhang, F., Inganäs, O., Zhou, Y. & Vandewal, K. The development of polymer-fullerene solar cells. *Natl. Sci. Rev.* **113**, (2016).
52. Yang, F., Shtein, M. & Forrest, S. R. Controlled growth of a molecular bulk heterojunction photovoltaic cell. *Nat Mater* **4**, (2005).
53. Dennler, G., Scharber, M. C. & Brabec, C. J. Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.* **21**, 1323–1338 (2009).
54. Chu, T. Y. *et al.* Morphology control in polycarbazole based bulk heterojunction solar cells and its impact on device performance. *Appl. Phys. Lett.* **98**, (2011).
55. Hoppe & Sariciftci. Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *J. Mater. Chem.* (2005).
56. Moulé, A. J. & Meerholz, K. Morphology control in solution-processed bulk-heterojunction solar cell mixtures. *Adv. Funct. Mater.* **19**, (2009).
57. Ruderer, M. a. & Müller-Buschbaum, P. Morphology of polymer-based bulk heterojunction films for organic photovoltaics. *Soft Matter* **7**, (2011).
58. Rogers, J. T., Schmidt, K., Toney, M. F., Kramer, E. J. & Bazan, G. C. Structural order in bulk heterojunction films prepared with solvent additives. *Adv. Mater.* **23**, (2011).
59. Hoven, C. V *et al.* Improved performance of polymer bulk heterojunction solar cells through the reduction of phase separation via solvent additives. *Adv. Mater.* **22**, (2010).
60. Kroto Harold W. & *et. al.* C60: buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162–163 (1985).
61. The Nobel Prize in Chemistry 1996. Available at: [https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1996/](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/). (Accessed: 10th December 2016)
62. c60 Isomers. Available at: <http://www.nanotube.msu.edu/fullerene/fullerene.php?C=60>. (Accessed: 20th October 2016)
63. C70 Isomers. Available at:

- <http://www.nanotube.msu.edu/fullerene/fullerene.php?C=60>. (Accessed: 20th October 2016)
64. Yamamoto, N. A. D. Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume. Tese de doutorado (2014).
  65. Brabec, C. J. *et al.* Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time. *Chem. Phys. Lett.* **340**, (2001).
  66. Pfuetzner, S., Meiss, J., Petrich, A., Riede, M. & Leo, K. Improved bulk heterojunction organic solar cells employing C70 fullerenes. *Appl. Phys. Lett.* **94**, (2009).
  67. Orlandi, G. & Negri, F. Electronic states and transitions in C60 and C70 fullerenes. *Photochem. Photobiol. Sci.* **1**, (2002).
  68. Graja, A. & Farges, J. Optical Spectra of C 60 and C 70 Complexes : Their Similarities and Differences. **8**, (1998).
  69. Hoppe, H. & Sariciftci, N. Polymer solar cells. *Photoresponsive Polym. II* (2008).
  70. The theory behind solar simulation. Available at:  
<http://www.eternalsun.com/technology/class-aaa/>. (Accessed: 10th November 2016)
  71. Brabec, Christoph J., *et al.* Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells. *Adv. Funct. Mater.* **11**, (2001).
  72. Scharber, M. C. *et al.* Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency. *Adv. Mater.* **18**, 789–794 (2006).
  73. Gadisa, A., Svensson, M., Andersson, M. R. & Inganäs, O. Correlation between oxidation potential and open-circuit voltage of composite solar cells based on blends of polythiophenes/fullerene derivative. *Appl. Phys. Lett.* **84**, (2004).
  74. Moliton, A. & Nunzi, J.-M. How to model the behaviour of organic photovoltaic cells. *Polym. Int.* **55**, (2006).
  75. Dolores Perez, M., Borek, C., Forrest, S. R. & Thompson, M. E. Molecular and morphological influences on the open circuit voltages of organic photovoltaic devices. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, (2009).
  76. Potscavage, W. J., Yoo, S. & Kippelen, B. Origin of the open-circuit voltage in multilayer heterojunction organic solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **93**, (2008).
  77. He, C. *et al.* Origin of the enhanced open-circuit voltage in polymer solar cells via interfacial modification using conjugated polyelectrolytes. *J. Mater. Chem.* **20**, (2010).
  78. Kim, Y. H. *et al.* Highly conductive PEDOT:PSS electrode with optimized solvent and thermal post-treatment for ITO-free organic solar cells. *Adv. Funct. Mater.* **21**, (2011).

79. Cai, W. *et al.* Solvent effect leading to high performance of bulk heterojunction polymer solar cells by novel polysilafluorene derivatives. *J. Phys. Chem. C* **115**, (2011).
80. PSiF-DBT. Available at: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/754021?lang=pt&region=BR>. (Accessed: 10th October 2016)
81. Yi, C. & Gong, X. Towards high performance inverted polymer solar cells. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2**, (2013).
82. Garcia-Basabe, Y. *et al.* Electronic structure, molecular orientation, charge transfer dynamics and solar cells performance in donor/acceptor copolymers and fullerene: Experimental and theoretical approaches. *J. Appl. Phys.* **115**, (2014).
83. Tamayo, A. B. *et al.* A low band gap, solution processable oligothiophene with a dialkylated diketopyrrolopyrrole chromophore for use in bulk heterojunction solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **94**, (2009).
84. [6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester, mixture of isomers. Available at: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/684465?lang=pt&region=BR>. (Accessed: 10th October 2016)
85. Su, M. S. *et al.* Improving device efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells through enhanced crystallinity and reduced grain boundaries induced by solvent additives. *Adv. Mater.* **23**, (2011).
86. Zhang, M. *et al.* Efficient polymer solar cells based on benzothiadiazole and alkylphenyl substituted benzodithiophene with a power conversion efficiency over 8%. *Adv. Mater.* **25**, (2013).
87. Lou, S. J. *et al.* Effects of additives on the morphology of solution phase aggregates formed by active layer components of high-efficiency organic solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, (2011).
88. Liang, Y. *et al.* For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. *Adv. Mater.* **22**, (2010).
89. Szarko, J. M. *et al.* When function follows form: Effects of donor copolymer side chains on film morphology and BHJ solar cell performance. *Adv. Mater.* **22**, (2010).
90. 1,8-diiodooctane. Available at: <http://www.chemsink.com/compound/90605/>. (Accessed: 22nd December 2017)
91. Damiani, L. R. Filmes de óxido de índio dopado com estanho depositados por

- magnetron sputtering. Dissertação de Mestrado (2010).
92. Santos, E. R. Estudos de tratamentos superficiais em substratos de óxidos transparentes condutivos para a fabricação de dispositivos poliméricos eletroluminescentes 2009. (2009).
  93. Teixeira, K. de C. Estudo das propriedades eletroluminescentes de novos complexos tetrakis beta-dicetonatos de európio utilizados em OLEDs. Dissertação de mestrado (2010).
  94. Lima, J. P. H. Redes neurais artificiais aplicadas à otimização de processo de deposição de filmes finos poliméricos. (2006).
  95. Faleiros, M. M. Fotoluminescência excitada no ultravioleta em polímeros conjugados. Dissertação de mestrado (2007).
  96. Oliveira, F. A. M. de. Projeto de um sistema para aquisição de dados e controle de um fluorímetro Spex Fluorolog com microcontrolador PIC e suporte a USB. (2013).
  97. Herrmann, P. S. P. *et al.* Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. *Polímeros* **7**, (1997).
  98. Entenda a Microscopia de Força Atômica (AFM). Available at: [http://olharnano.com/artigos/4001/191001/Entenda-a-microscopia-de-força-atômica-\(AFM\)](http://olharnano.com/artigos/4001/191001/Entenda-a-microscopia-de-força-atômica-(AFM)). (Accessed: 10th September 2016)
  99. Bugalski, L. B. Dispositivos fotovoltaicos em estrutura bicamada utilizando porfirinas modificadas como material doador de elétrons. Dissertação de mestrado (2016).
  100. Nodari, F. M. Propriedades opto-elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em bicamadas. Dissertação de mestrado (2005).
  101. Vokata, T. Synthetic Approaches to Flexible Fluorescent Conjugated Polymers. (2015).
  102. Winder, C. & Sariciftci, N. S. Low bandgap polymers for photon harvesting in bulk heterojunction solar cells. *J. Mater. Chem.* **14**, (2004).
  103. Zhokhavets, U., Erb, T., Hoppe, H., Gobsch, G. & Serdar Sariciftci, N. Effect of annealing of poly(3-hexylthiophene)/fullerene bulk heterojunction composites on structural and optical properties. *Thin Solid Films* **496**, (2006).
  104. Huang, J. *et al.* Annealing effect of polymer bulk heterojunction solar cells based on polyfluorene and fullerene blend. *Org. Electron.* **10**, (2009).
  105. Pivrikas, A., Stadler, P., Neugebauer, H. & Sariciftci, N. S. Substituting the postproduction treatment for bulk-heterojunction solar cells using chemical additives. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **9**, (2008).



106. Lee, J. K. *et al.* Processing additives for improved efficiency from bulk heterojunction solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, (2008).
107. Junwu, C. A. & Yong, C. Development of novel conjugated donor polymers for high-efficiency bulk-heterojunction photovoltaic devices. *Acc. Chem. Res.* **42**, (2009).
108. Ren, G., Ahmed, E. & Jenekhe, S. A. Non-fullerene acceptor-based bulk heterojunction polymer solar cells: Engineering the nanomorphology via processing additives. *Adv. Energy Mater.* **1**, (2011).
109. Wang, E. *et al.* High-performance polymer heterojunction solar cells of a polysilafluorene derivative. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 4–7 (2008).
110. Liu, J. *et al.* Solvation Induced Morphology Effects on the Performance of Polymer Based Photovoltaic Devices. *Adv. Funct. Mater.* **11**, 420 (2001).