

FABIANO THOMAZI

**MÉTODOS DE TRANSFERÊNCIA DE CAMADAS POLIMÉRICAS  
ORIENTADAS E SEU USO EM FOTODETECTORES DE LUZ  
POLARIZADA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física, Curso de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Lucimara Stolz Roman

CURITIBA  
2006

“Muitas vezes, são os fatos que falam e, por eles, se interpretam melhor as pessoas que por suas próprias palavras”.

Da Coletânea da Revista Logosofia – Tomo IV

## **Agradecimentos**

Agradeço a todos por toda ajuda e aprendizado que contribuíram muito para a realização deste trabalho.

### **Agências financiadoras:**

- CT-ENERG/CNPq
- REMAN/CNPq
- Projeto Universal/CNPq
- Profix/CNPq
- Fundação Araucária
- CAPES

### **LANSEN -*Departamento de Física UFPR***

- Prof. Doutor Wido H. Schreiner
- João J. Klin

### **LabNANO -*Departamento de Física UFPR.***

#### **Dine - *Departamento de Física UFPR***

- Andréia
- Alexandre
- Carla
- Carlos
- Fabio
- Fernanda
- Gustavo
- Marcela
- Natasha

- Rodolfo
- Rogério
- Ricardo
- Prof<sup>a</sup> Doutora Lucimara Stolz Roman

*Departamento de Física - UFPR*

e seus funcionários:

- Anice
- Gislaine
- Tania
- Douglas
- Wilton

*Laboratório de Eletroquímica Aplicada e Polímeros LEAP.*

*Ao Programa de Pós-Graduação em Física.*

*Meus Amigos da Graduação.*

*Flexitec pelo FTO utilizado.*

*Aos Membros da Banca:*

- Prof. Doutor Luiz A. Cury - UFMG
- Prof<sup>a</sup> Doutora Liliana Miccaroni - UFPR

*Pessoas externas a UFPR que contribuíram com este trabalho:*

- Meus Amigos
- Jaqueline Baldissera
- Meus pais e minhas irmãs
- A Deus

## Resumo

Neste trabalho será apresentado um novo método para a confecção de camadas ativas em dispositivos fotovoltaicos orgânicos para a detecção de luz polarizada. Este método consiste em uma ordenação de um filme polimérico depositado em forma de solução sobre um substrato plástico. A ordenação ocorre quando o substrato plástico é submetido a um estiramento mecânico. Os dispositivos poliméricos são fabricados em estrutura sanduíche, a camada ativa se encontra entre 2 eletrodos condutores, e dessa maneira é necessário que o filme de polímero semiconductor seja depositado sobre um eletrodo condutor e transparente. Após a etapa de orientação ter sido realizada passa-se para a etapa de transferência do filme de camada ativa, que consiste em pôr em contato a camada orgânica orientada, com o substrato de vidro que já contém o primeiro eletrodo depositado, e através de um aumento de temperatura sobre o conjunto (substrato plástico e substrato de vidro) é exercida pressão mecânica com um rolo de borracha. A pressão e a variação de temperatura fazem com que o filme polimérico orientado seja transferido do substrato plástico para o substrato de vidro. Tais dispositivos foram submetidos a medidas óticas e elétricas onde verificou-se a eficiência do método de orientação e transferência.

### **Abstract**

In this work will be presented a new confection method of active layers in organic photovoltaic devices that to detect polarized light. This method consist in an ordenation of polymeric film deposited in a solution form on a plastic substrate. This ordenation occur when the plastic substrate is submitted to a mechanical stretch. The devices are fabricated in a sandwich structure where the active layer is between 2 electrodes and this way is necessary that semiconductor polymeric film will be deposited on transparente electrode. After of orientation stage the next stage will be the transference stage of active layer film that consist in put in contact the oriented organic layer with the glass substrate that contains the first electrode deposited and through of temperature increase on the set (plastic substrate and glass substrate) exerted pressure mechanics with a rubber coil. The pressure and temperature variation they make with that the oriented polymeric film will be transferred of the plastic substrate to glass substrate. Such devices it had been submitted the optical and electrical measures where was verified the efficiency of method of orientation and transference.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Polímeros Conjugados . . . . .	1
1.2	Injeção de Cargas e Modelamento de Transporte . . . . .	8
1.2.1	Injeção por tunelamento . . . . .	9
1.2.2	Tunelamento Hopping . . . . .	10
1.2.3	Injeção Termiônica . . . . .	11
1.2.4	Corrente Limitada por Carga Espacial . . . . .	12
1.3	Células Fotovoltaicas . . . . .	12
1.3.1	Histórico . . . . .	13
1.3.2	Princípio de funcionamento . . . . .	14
1.3.3	Caracterização do Dispositivo . . . . .	18
1.3.4	Orientação das Cadeias Poliméricas . . . . .	24
<b>2</b>	<b>Procedimentos Experimentais</b>	<b>25</b>
2.1	Materiais . . . . .	25
2.2	Confecção do substrato de vidro contendo o primeiro eletrodo . . . . .	26
2.3	Preparação da Camada Ativa . . . . .	29
2.4	Medidas Elétricas e Óticas . . . . .	31
2.4.1	Medida do Espectro Dinâmico . . . . .	32
2.4.2	Medida da Característica $J \times V$ . . . . .	35
2.4.3	Geometria Planar . . . . .	36
2.5	Medidas com AFM . . . . .	38

<i>SUMÁRIO</i>	vi
2.6 Medidas com XPS . . . . .	41
<b>3 Resultados e Discussões</b>	<b>44</b>
3.1 Resultados do método . . . . .	44
3.2 P3OT - Constituinte da Camada Ativa . . . . .	56
3.3 P3HT e moléculas de Fullerenos $C_{60}$ . . . . .	59
<b>4 Conclusão</b>	<b>68</b>
<b>5 Apêndice A</b>	<b>70</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>71</b>



# Capítulo 1

## Introdução

Durante as últimas décadas o mundo observou um grande avanço tecnológico em diversas áreas. Uma destas áreas é a dos materiais sintéticos que vieram substituir materiais caros ou escassos; alguns metais ou semicondutores, por exemplo, foram substituídos por polímeros nas mais diversas aplicações, inclusive em aplicações que até então eram de domínio destes materiais, como a confecção de diodos emissores de luz, fotodiodos, baterias, *smart cards*<sup>1</sup> e transistores de efeito de campo, dentre outras. Os polímeros que possibilitaram este novo ramo de estudos, em semicondutores orgânicos, são os polímeros conjugados.

Este capítulo fará uma breve discussão a respeito das características destes materiais poliméricos, como processo de injeção de cargas e algumas de suas propriedades, para em seguida ser apresentado de maneira geral o trabalho que se desenvolveu com estes polímeros conjugados.

### 1.1 Polímeros Conjugados

Polímeros são macromoléculas orgânicas que, em geral, são mecanicamente flexíveis, eletricamente isolantes e são caracterizados pela repetição de uma unidade fundamental conhecida como *mero*<sup>2</sup>[1]. Os polímeros estão presentes no dia a dia com as mais variadas aplicações, desde a utilização em embalagens para os mais

---

<sup>1</sup>Do inglês cartões inteligentes.

<sup>2</sup>A palavra polímero vem da união do sufixo "poli" que significa muitos e "mero" que representa a unidade fundamental que se repete várias vezes (por exemplo, poliacetileno, onde acetileno é a unidade fundamental que se repete).

diversos produtos até como substituto para alguns materiais como madeira e metal em revestimentos.

A aplicação mais incomum talvez seja a utilização destes como constituintes em circuitos eletrônicos, não como isolantes, mas sim fazendo parte do próprio circuito. A visão de que os polímeros são necessariamente isolantes começou a mudar na segunda metade da década de 70 quando H. Shirakawa, A. J. Heeger e A. G. MacDiarmid[2] descobriram que o poliacetileno dopado com iodo tornava-se condutor. O poliacetileno pertence aos polímeros que apresentam em sua cadeia alternância de ligações covalentes simples ( $\sigma$ ) e duplas ( $(\sigma)$  e  $(\pi)$ )[29], e a alternância de ligações é o que confere propriedades semicondutoras a esses polímeros conhecidos como polímeros conjugados. Na figura 1.1 são listados alguns desses polímeros conjugados com a alternância das ligações.

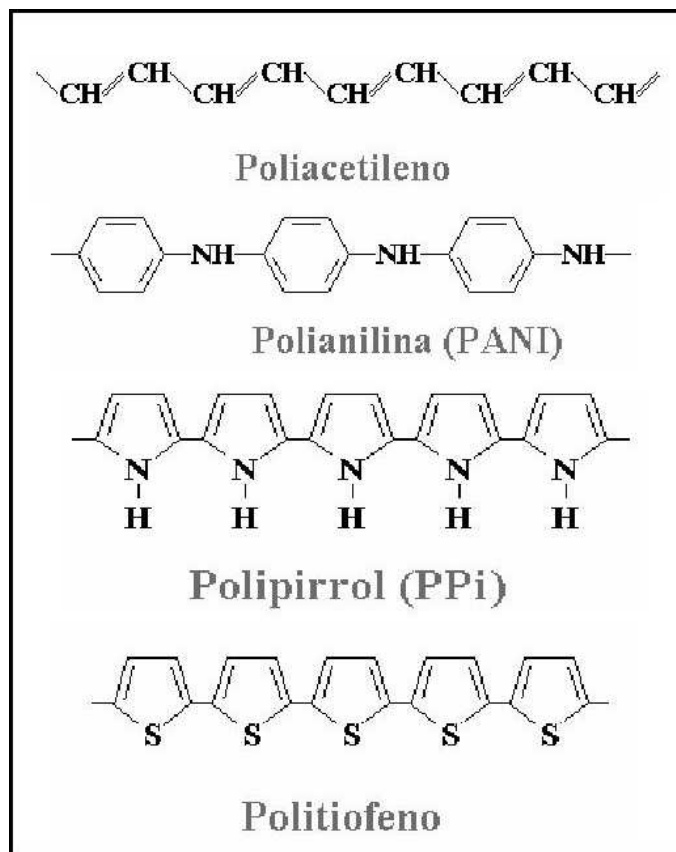


Figura 1.1: Alguns exemplos de polímeros conjugados

Com a descoberta de Shirakawa *et al* abriu-se um novo ramo de estudos,

ramo este que aplicou polímeros conjugados na fabricação de OLEDs [10][11][12][13][14][15], fotodiodos[20] [21], células solares [22][23], transistores [6] [7] [8] [9] [4] [5], lasers [16][17] e memórias[18] [19]. Com as vantagens das propriedades químicas e mecânicas que os polímeros possuem, flexibilidade mecânica, seu baixo peso em relação aos metais, em alguns casos, a processabilidade, fatos estes que tornaram os polímeros conjugados alvo de grande interesse do ponto de vista tecnológico.

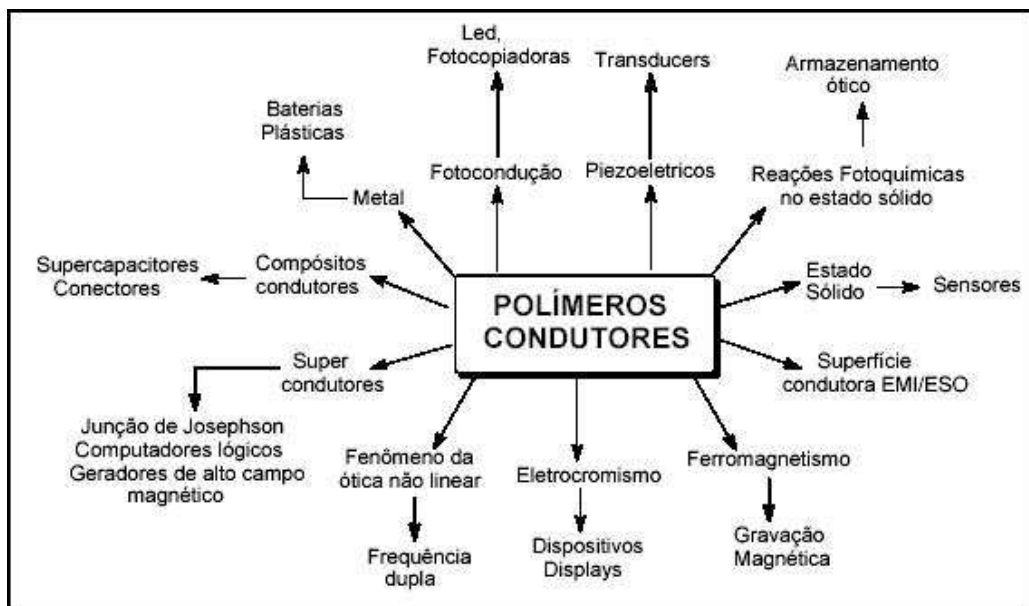


Figura 1.2: Possibilidades de aplicação de polímeros condutores na área tecnológica[24].

A figura 1.2[24] mostra um digrama de possíveis aplicações para estes materiais, também conhecidos como polímeros condutores. Os polímeros conjugados tem uma ampla faixa no seu valor de condutividade, podendo variar desde os isolantes até os metais. Essa capacidade de variação na condutividade permite aplicar os polímeros conjugados para as mais diversas finalidades no que diz respeito na construção de dispositivos orgânicos. A figura 1.3, adiante, mostra essa ampla faixa da condutividade.

Para se compreender melhor como a alternância de ligações simples e duplas, nos polímeros conjugados, confere as propriedades semicondutoras, em um primeiro momento vamos fazer uma breve discussão sobre como as ligações  $\sigma$  e  $\pi$  se formam e, posteriormente, colocá-las no contexto das cadeias carbônicas longas. E, por fim, será feita uma discussão sobre as propriedades elétricas e movimentação

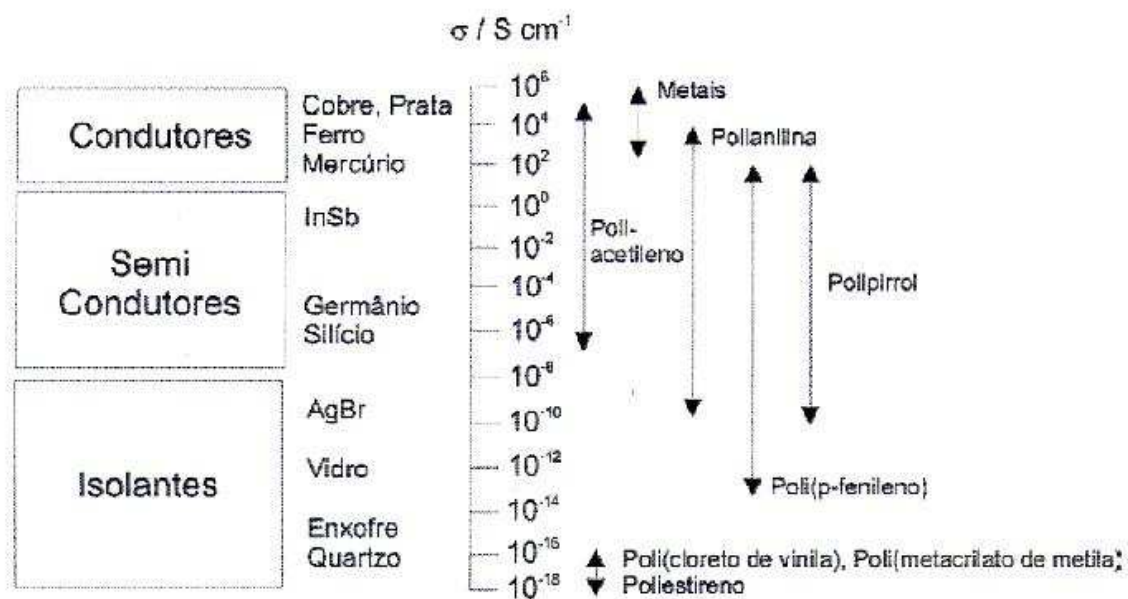


Figura 1.3: Condutividade de alguns polímeros conjugados

de portadores nessas cadeias a fim de se modelar uma teoria para os dispositivos orgânicos.

As ligações químicas que ocorrem entre os elementos das cadeias poliméricas são predominantemente ligações covalentes, ou seja, há compartilhamento de elétrons de valência entre os átomos que constituem a cadeia. O carbono é o principal elemento das cadeias poliméricas e a sua configuração eletrônica no estado fundamental, de mais baixa energia, é  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Os elétrons presentes nos orbitais 2s e 2p são conhecidos como elétrons de valência e participam da ligação covalente; já os elétrons no orbital 1s estão mais próximos do núcleo, e por isso, são conhecidos como elétrons nucleares e, conseqüentemente, estão mais fortemente ligados a ele, fato esse que impede os elétrons 1s de participarem das ligações químicas.

Devido a sua configuração eletrônica no estado fundamental, o carbono deveria fazer apenas duas ligações químicas, e não quatro como ocorre por exemplo com o metano, ( $CH_4$ ). Isso se explica devido a um fenômeno conhecido como promoção eletrônica, pelo qual um dos elétrons do orbital 2s é promovido para um dos orbitais 2p vazio mudando assim sua configuração eletrônica, onde passa a ser  $1s^2 2s^1 2p^3$ . Com essa configuração o carbono pode fazer até quatro ligações, ligações

estas que na realidade são ligações especiais que se formam devido a hibridização<sup>3</sup>. Esse fenômeno ocorre para reduzir energeticamente as ligações químicas de maneira global.

A ligação  $\sigma$  é formada pela sobreposição de orbitais  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$ , que estão no plano que contém o núcleo atômico. A ligação  $\pi$  é formada pela sobreposição dos orbitais  $p_z$ , sendo que estes orbitais são perpendiculares ao plano que contém a ligação  $\sigma$ . Por exemplo, na molécula do eteno temos a sobreposição dos orbitais atômicos  $1s$  do hidrogênio com os orbitais híbridos do carbono, e também a sobreposição destes entre os átomos de carbono, formando assim as ligações  $\sigma$  e  $\pi$ . Na superposição dos orbitais ocorre o que chamamos degenerescência, formando um novo conjunto de orbitais moleculares que são obtidos através da soma e da subtração das funções de onda dos átomos. [25].

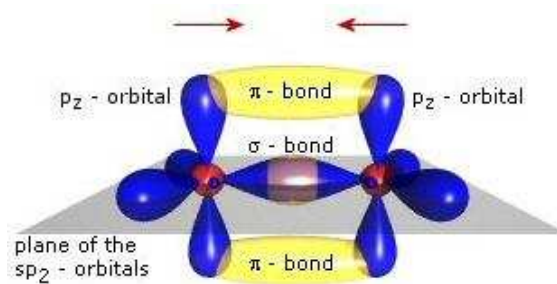


Figura 1.4: *Representação do eteno.*

A molécula do benzeno,  $C_6H_6$ , é um exemplo de um sistema conjugado simples onde aparecem as ligações simples e duplas,  $\sigma$  e  $\pi$ , com alternância. Os elétrons nos orbitais  $p_z$  são delocalizados, devido a ligação  $\pi$  ser menos intensa do ponto de vista energético, o que permite que a densidade de probabilidade eletrônica se espalhe pela molécula (figura 1.5) [26]. No caso de cadeias poliméricas maiores a densidade se estende por toda a cadeia, diferente da ligação  $\sigma$  que se concentra entre os átomos de carbono e hidrogênio.

As funções de onda que descrevem o comportamento dos orbitais atômicos podem se combinar de duas maneiras, simétrica, havendo então reforço da densidade de probabilidade, e de maneira antisimétrica, com conseqüente enfraquecimento da densidade de probabilidade. Por isso nas ligações  $\sigma$  a maior probabilidade de encontrar os elétrons é entre os átomos, já no caso das ligações  $\pi$  a interferência construtiva

<sup>3</sup>Devido aos orbitais  $2s$  e  $2p$  estarem muito próximos energeticamente ocorre a superposição dos mesmos formando assim orbitais híbridos nas seguintes configurações:  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ .

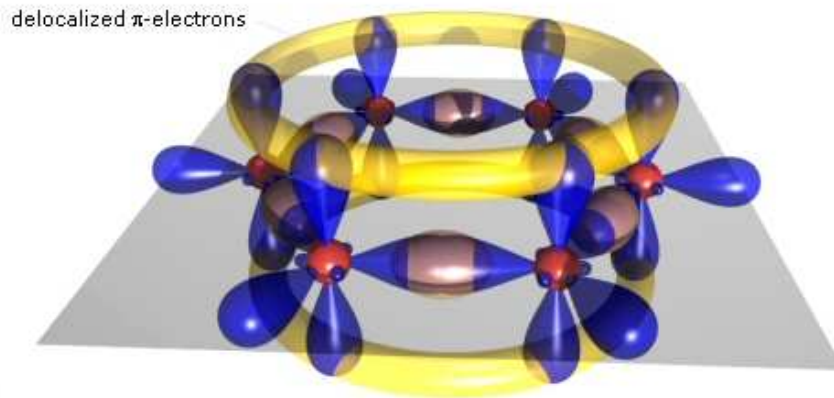


Figura 1.5: Molécula do benzeno, orbitais  $p_z$  são deformados.

se dá ao longo da molécula de benzeno e por isso os elétrons nessa ligação estão deslocalizados. As interações entre as ligações  $\sigma$  e  $\pi$  podem ser descritas como um diagrama de bandas, figura 1.6, desde que não sejam levados em conta defeitos conformacionais ou irregularidades na cadeia polimérica. Neste diagrama vemos que os níveis de energia (traços) se desdobram em mais níveis quando aumenta-se o número de átomos (círculos).

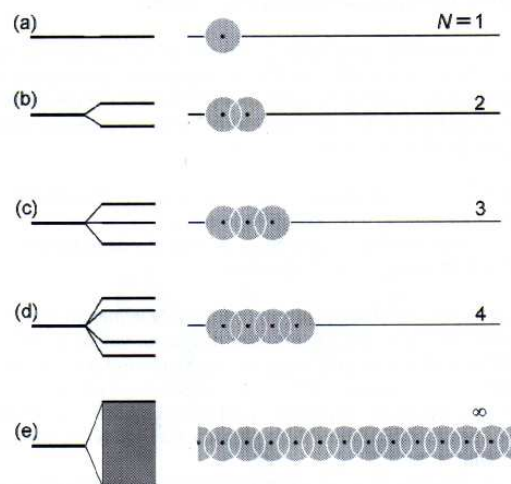


Figura 1.6: Exemplo da formação das bandas de energia em um material qualquer. À medida que mais átomos são adicionados temos o aparecimento de mais níveis energéticos, a sobreposição destes formam as bandas de energia do material.[27]

Quando se tem um número grande de átomos, como numa cadeia poli-

mérica, formam-se bandas quase-contínuas de energia. A figura 1.7[28] mostra um diagrama esquemático para a ligação de dois átomos de carbono, as funções de onda simétricas formam os orbitais ligantes – que estão preenchidos por elétrons emparelhados – e as funções de ondas antisimétricas formam os orbitais anti-ligantes.

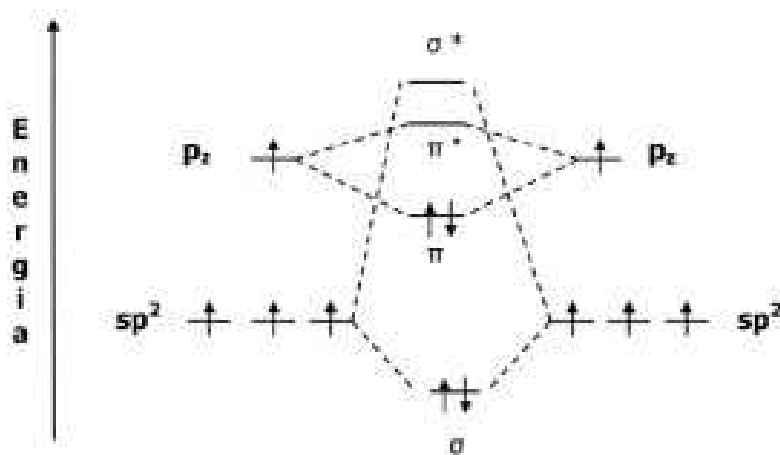


Figura 1.7: Diagrama de orbitais ligantes e anti-ligantes para uma ligação dupla entre carbonos.[28]

Os orbitais ligantes são representados por  $\sigma$  e  $\pi$ , e os orbitais anti-ligantes por  $\sigma^*$  e  $\pi^*$ . Pela figura 1.7 pode se ver que a diferença de energia entre os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  é menor que a diferença entre os orbitais  $\sigma$  e  $\sigma^*$ . A sobreposição dos orbitais ligantes,  $\pi$ , forma uma densidade de estados semelhantes à banda de valência dos semicondutores inorgânicos, essa densidade de estados é conhecida como HOMO<sup>4</sup>. E a sobreposição dos orbitais anti-ligantes,  $\pi^*$ , por sua vez forma uma densidade de estados conhecida como LUMO<sup>5</sup> que se assemelha a banda de condução dos semicondutores inorgânicos. HOMO e LUMO são separados por uma lacuna de energia conhecida como *gap*, essa lacuna de energia varia entre 1.5 a 3.5 eV. Em materiais orgânicos pode-se considerar a distribuição de estados, HOMO e LUMO através de uma gaussiana [29], como representado na figura 1.8.

Com este diagrama da figura 1.7, também podemos ver que os elétrons presentes no orbital  $\pi$  têm mais energia, fato que implica em uma delocalização da nuvem eletrônica e que afere aos elétrons uma maior mobilidade dentro da cadeia

<sup>4</sup>highest occupied molecular orbital.

<sup>5</sup>lowest unoccupied molecular orbital.

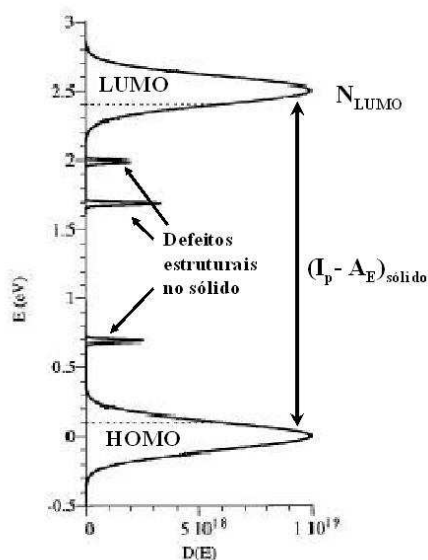


Figura 1.8: Representação da densidade de estados num semicondutor orgânico. [29]

polimérica, como mencionado anteriormente. Porém, a sobreposição das funções de onda de uma molécula com uma molécula vizinha é pequena, fato este que ressalta a baixa mobilidade dos portadores de carga negativa entre cadeias, residindo nesse ponto a principal diferença entre os semicondutores inorgânicos e orgânicos, além da morfologia, pois no caso dos semicondutores inorgânicos propriamente ditos eles apresentam uma rede regular, enquanto que no caso dos polímeros conjugados temos o fenômeno de anisotropia<sup>6</sup>.

## 1.2 Injeção de Cargas e Modelamento de Transporte

A forma com que os portadores de carga se movem no interior dos sólidos depende do tipo de ligação química que os átomos constituintes deste sólido fazem. Em metais a ligação é a *metálica*, na qual os elétrons de valência estão delocalizados devido a existência de um potencial periódico. Nesta ligação temos um gás de elétrons onde estão imersos ions positivos que são atraídos pelo gás com força maior que a força repulsiva exercida pelos íons uns sobre os outros [30].

Em materiais poliméricos a ligação é a *covalente*, já discutida anterior-

<sup>6</sup>Característica de um meio ou de um material em que certas propriedades físicas serão diferentes conforme as diversas direções.



mente<sup>7</sup>; nesse tipo de ligação os elétrons de valência são compartilhados por átomos vizinhos, o que faz com eles não possam circular livremente por todo o sólido, ao contrário da ligação metálica. Outra característica que esse tipo de ligação proporciona é a direcionalidade da ligação, que acarreta um arranjo geométrico dos átomos na estrutura [30].

O movimento das cargas no interior do dispositivo – que possui uma camada ativa orgânica – sofre limitações pelos eletrodos ou pelo polímero. É necessário conhecer a forma como as cargas se movimentam no material orgânico e deste para os eletrodos, a fim de poder descrever os fenômenos físicos presentes nestes dispositivos. O processo de transporte de carga não pode ser descrito por um simples modelo, sendo necessário a aplicação de diferentes modelos para diferentes polímeros[65]. Alguns dos modelos simples mais utilizados são: injeção por tunelamento, tunelamento "hopping", injeção termiônica e o modelo de corrente limitada por carga espacial.

### 1.2.1 Injeção por tunelamento

Para alguns polímeros conjugados a injeção de cargas ocorre por tunelamento dos elétrons através de uma barreira de potencial triangular. Este modelo é baseado na teoria de Fowler-Nordheim, sendo a densidade de corrente (J) dada por[32]:

$$J \propto F^2 \exp\left(\frac{-K}{F}\right), \quad (1.1)$$

Onde F é o campo elétrico e K é um parâmetro que depende da forma da rede. Este parâmetro, para o potencial triangular, é dado por[33].

$$K = \frac{8\pi\sqrt{2m}}{3qh} \varphi^{\frac{3}{2}}. \quad (1.2)$$

com  $\varphi$  sendo a altura da barreira de potencial,  $m$  a massa efetiva do portador,  $q$  carga elétrica elementar e  $h$  a constante de Planck.

---

<sup>7</sup>Este tipo de ligação também aparece em materiais semicondutores inorgânicos como o silício.

### 1.2.2 Tunelamento Hopping

Em sólidos amorfos devido a presença de um potencial desordenado, temos o aparecimento de estados distribuídos, de maneira aleatória, entre os estados HOMO e LUMO. Os elétrons transitam entre estes estados distribuídos aleatoriamente assistidos por fônons<sup>8</sup>. Este fenômeno de tunelamento dos elétrons assistido por fônons é conhecido por injeção por tunelamento quântico assistido por fônons, ou ainda por hopping[36][37].

Este modelo é usado para descrever o transporte de portadores de cargas em polímeros não dopados ou com um baixo grau de dopagem. Este modelo mostra-se apropriado para alguns polímeros como o poliacetileno[38], para os politiofenos em geral[39] e para o polipirrol[40], figura 1.9.

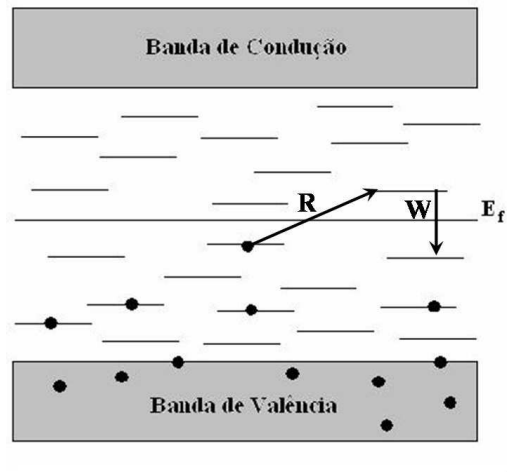


Figura 1.9: Diagrama de bandas para um sólido amorfo. Representação da transporte de cargas por tunelamento hopping.  $E_f$  representa a energia de Fermi,  $R$  é a distância espacial entre estados e  $W$  é a diferença entre estados.

Os portadores de carga, neste modelo, não têm energia suficiente para vencer o *gap* que separa as bandas de condução e valência, portanto é impossível que haja um tunelamento direto da banda de valência para a de condução, sendo necessário que os portadores de carga passem por sítios intermediários com a ajuda de fônons. À medida em que ocorre o aumento da temperatura o número de fônons cresce, possibilitando assim o alcance dos portadores a níveis energéticos mais altos,

<sup>8</sup>Fônons são vibrações quantizadas da rede e está relacionada à energia térmica, ou seja em maiores temperaturas a condutividade é maior.

aumentando assim a condutividade. Se ocorre o contrário – diminuição da temperatura – a quantidade de fônons presentes para assistir a transição dos portadores é pequena, fato esse que implica numa diminuição da condutividade. Neste modelo temos uma relação direta da condutividade ( $\sigma$ ) com a temperatura (T), a expressão a seguir mostra essa relação:

$$\sigma = \sigma_0(T) \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{1+d}} \right], \quad (1.3)$$

na qual  $d$  está relacionado com a dimensão espacial onde o fenômeno de "hopping" ocorre, se for em um plano  $d = 2$  por exemplo,  $T_0$  está relacionado com o inverso do comprimento de localização e a densidade eletrônica de estados no nível de Fermi. Por fim  $\sigma_0(T)$  é um fator que varia de maneira mais lenta que o fator exponencial.

### 1.2.3 Injeção Termiônica

O processo de injeção termiônica ocorre quando a energia térmica dos portadores de carga é aproximadamente igual ao valor da barreira de potencial, ou seja,  $\phi \approx K_B T$ , este modelo é baseado na teoria de Richardson-Schottky[34]. Em sólidos com pequeno caminho médio livre de portadores de carga – baixa mobilidade – como em polímeros conjugados em geral, a densidade de corrente (J) é dada por[35]:

$$J = q N_\nu \mu_e F \exp \left( \frac{-\phi + \beta F^{\frac{1}{2}}}{kT} \right) \quad (1.4)$$

Nesta fórmula,  $N_\nu$  é a densidade de portadores,  $F$  é o campo elétrico,  $\phi$  é a altura de barreira na interface metal/polímero,  $k$  a constante de Boltzmann,  $q$  é o módulo da carga elétrica elementar,  $\mu_e$  a mobilidade dos portadores de carga,  $T$  é a temperatura absoluta e  $\beta$  é determinado por:

$$\beta = \left( \frac{q^3}{4\pi\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.5)$$

onde  $q$  é o módulo da carga elementar,  $\epsilon = 3\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do polímero e  $\epsilon_0$  é a constante dielétrica do vácuo.

### 1.2.4 Corrente Limitada por Carga Espacial

A baixa mobilidade é uma das mais marcantes características dos polímeros conjugados, fato este que torna a movimentação dos portadores de carga no interior deste material lento, causando assim o acúmulo dos portadores, dificultando a injeção de novos portadores para o material orgânico. Este fenômeno é conhecido como corrente limitada por carga espacial[31].

Em um semiconductor livre de armadilhas de portadores de carga, o transporte das mesmas é descrito pela mobilidade  $\mu$ , que é a média da velocidade da corrente flutuante por unidade de campo elétrico interno. Para uma baixa voltagem, regime ôhmico, a densidade de corrente ( $J$ ) depende linearmente da tensão aplicada ( $V$ ) e é dada por

$$J = qn_0\mu\frac{V}{L} \quad (1.6)$$

onde  $n_0$  é a densidade de portadores no equilíbrio,  $L$  é a espessura do material polimérico,  $q$  é a carga elétrica fundamental e  $\mu$  é a mobilidade dos portadores. Em altas tensões a corrente apresenta uma dependência quadrática com a voltagem aplicada, e uma dependência com  $L^3$  e a lei Mott-Gurney dá a corrente limitada por carga espacial sem armadilhas como

$$J = \frac{9}{8}\varepsilon_0\varepsilon\mu\frac{V^2}{L^3} \quad (1.7)$$

onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo e  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do polímero.

## 1.3 Células Fotovoltaicas

Dispositivos fotovoltaicos estão presentes em muitos lugares no nosso dia-a-dia. Essencialmente estes dispositivos são transdutores que convertem sinais luminosos em elétricos, e podemos ver estes dispositivos presentes em portas automáticas, postes na iluminação pública, em máquinas funcionando como dispositivos de segurança e em diversos outros lugares.

O fenômeno que descreve o funcionamento das células fotovoltaicas é o efeito fotoelétrico, que foi observado por Hertz no final do século XIX e explicado

mais tarde por Einstein em 1905. Hertz descobriu que descargas elétricas entre dois eletrodos ocorrem com mais facilidade quando estes são iluminados por luz ultravioleta. A este fenômeno – emissão de elétrons de uma superfície que está sob iluminação – é atribuído o nome de *efeito fotoelétrico*. O efeito fotoelétrico foi estudado utilizando-se um aparato como o que está exemplificado na figura 1.10.

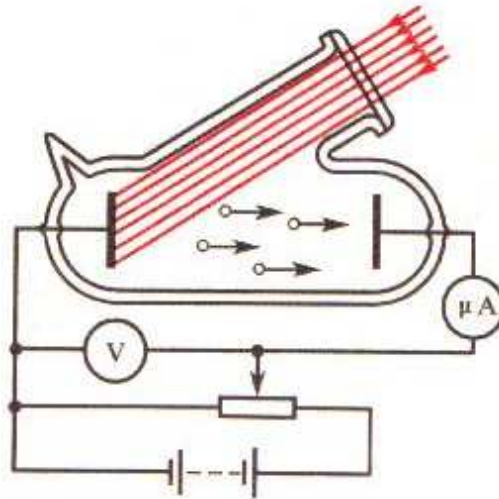


Figura 1.10: *Esquema do aparelho usado para o estudo do efeito fotoelétrico.*

Através do exemplo ilustrado na figura temos luz monocromática incidindo sobre um eletrodo, à esquerda, que está em um invólucro de vidro, evacuado; fotoelétrons são emitidos deste eletrodo, que podem ser detectados sob a forma de uma corrente se forem atraídos para o eletrodo da direita por uma diferença de potencial  $V$  estabelecida entre os eletrodos. O amperímetro mede essa corrente fotoelétrica. Para valores de  $V$  elevados, a fotocorrente atinge um valor limite onde todos os elétrons emitidos serão coletados. Quando o sinal de  $V$  é invertido, a corrente fotoelétrica não cai imediatamente a zero, ela ainda tem um certo valor, indicando que os elétrons que são emitidos possuem alguma energia. A fotocorrente cai a zero para um valor  $V_0$ , que é o mesmo para qualquer intensidade de luz que incida sobre o eletrodo[30].

### 1.3.1 Histórico

Um resumo da história das células fotovoltaicas está ilustrada na figura 1.11[42].

Neste quadro estão alguns dos principais momentos na história do desenvolvimento das células fotovoltaicas, começando em 1839 quando Becquerel observou

*H. Spanggaard, F.C. Krebs / Solar Energy Materials & Solar Cells 83 (2004) 125–146*

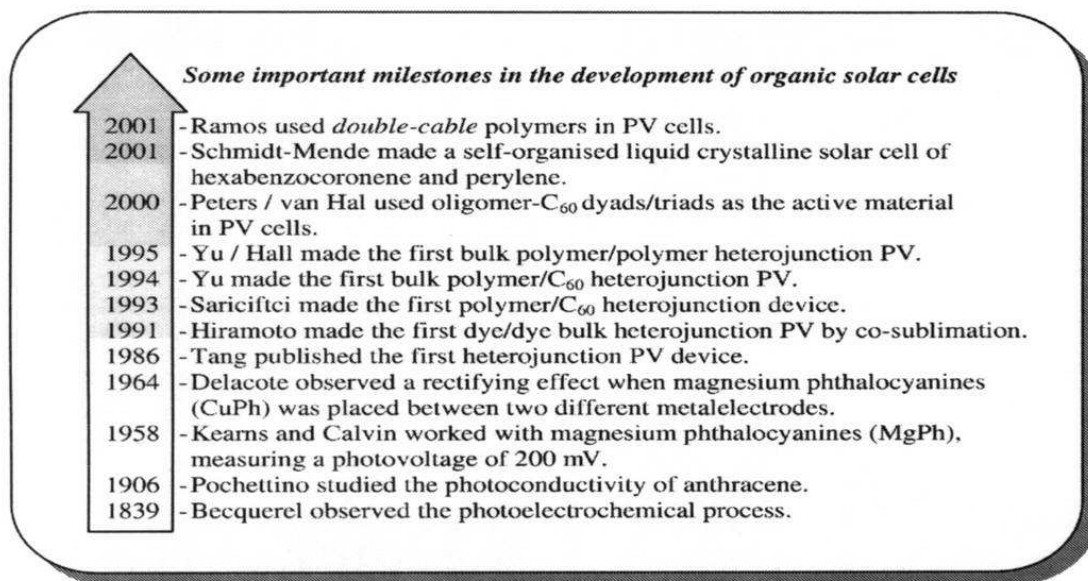


Figura 1.11: *Histórico do desenvolvimento das células fotovoltaicas.*

fotocorrente. De um modo mais preciso, ele observou um processo fotoeletroquímico, quando em solução aquosa eletrodos de platina cobertos com brometo de prata ou cloreto de prata apresentaram corrente elétrica ao serem submetidos a iluminação. Posteriormente em 1873 e 1896, respectivamente, Smith e Adams relataram fotocondutividade. No século XX Pochettino observou fotocondutividade no antraceno, sendo o primeiro composto orgânico a apresentar esse fenômeno. O efeito de fotocondutividade mais tarde também foi observado em moléculas biológicas como carotenos, clorofilas e outras porfirinas, assim como em algumas estruturas de ftalocianinas[42].

### 1.3.2 Princípio de funcionamento

Um dispositivo orgânico consiste basicamente de uma camada ativa de polímero conjugado entre dois eletrodos, sendo um deles necessariamente transparente ou semitransparente para permitir a entrada do sinal luminoso no dispositivo. O contato transparente mais usado é o óxido de estanho, conhecido por TO, e em alguns casos suas variações feitas com dopagens de índio, ITO, ou fluor, FTO<sup>9</sup>. O

<sup>9</sup>Estas siglas são originárias do inglês, onde TO: Tin Oxide, ITO: Indium Tin Oxide e FTO: Tin Oxide doped with Fluorine

segundo contato é um metal dentre os quais figuram o alumínio, cálcio, magnésio e ouro; a escolha depende do polímero utilizado como camada ativa para a confecção do dispositivo.

Quando se faz incidir luz sobre a camada ativa do dispositivo, através do contato transparente, esta fornece energia aos elétrons que estão no nível HOMO do material orgânico, fazendo com que eles saltem para o nível LUMO, deixando assim para trás uma vacância que é conhecida como buraco. O elétron somado ao buraco formam o éxciton, onde o par elétron-buraco estão ligados por uma atração Coulombiana do tipo éxciton Wannier[43]. Nos polímeros os éxcitons são importantes nos fenômenos de luminescência e fotogeração de cargas; em cristais moleculares, o éxciton pode ser considerado como uma ligação elétron-buraco em uma unidade molecular, que pode ser chamado de éxciton molecular ou éxciton de Frenkel[28]. Para que exista corrente é necessário que o éxciton seja dissociado e os portadores, elétrons e buracos, sejam coletados pelos eletrodos; o processo de dissociação de éxciton ocorre em regiões de alto campo elétrico que, em geral, estão na interface metal/polímero ou em regiões no interior da camada ativa que atuam como armadilhas de carga como, por exemplo, átomos de oxigênio, que capturam elétrons[67]. A figura 1.12 mostra um diagrama dos níveis de energia para o dispositivo fotovoltaico sob iluminação[42].

A camada polimérica apresenta um grande coeficiente de absorção, em torno de  $10^5 \text{cm}^{-1}$ , mas somente parte dos fótons será convertida em pares elétron-buraco dependendo da espessura da camada polimérica. Isso é devido ao fato que o éxciton tem um comprimento de difusão pequeno em polímeros conjugados, cerca de 10 nm, fazendo com que a espessura da camada ativa tenha influência no funcionamento do dispositivo e também devido ao *efeito de filtro*<sup>10</sup> e a sua grande absorção na camada polimérica. Portanto, dispositivos fotovoltaicos com espessuras muito grandes, cerca de centenas de nanômetros, tem seu desempenho comprometido devido à alta resistência que o material orgânico apresenta à movimentação dos portadores de carga negativos, impedindo assim que os elétrons sejam coletados pelo eletrodo metálico. Para contornar esse empecilho os éxcitons devem ser criados em regiões próximas a interface metal/polímero, estando assim sujeitos aos efeitos de altos campos e conseqüente dissociação. Para tanto, a camada ativa orgânica deve ter uma espessura da ordem de dezenas de nanômetros. A região próxima à interface metal/polímero onde ocorre a dissociação dos éxcitons é conhecida como *região ativa*

---

<sup>10</sup>Absorção da luz pelo dispositivo que não contribui para a geração de fotocorrente.

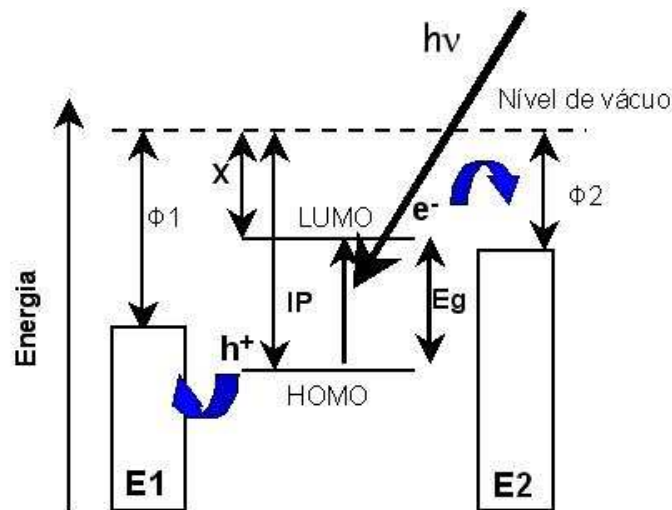


Figura 1.12: Diagrama de níveis de energia para o dispositivo orgânico. Quando sob iluminação no dispositivo são formados éxcitons que serão dissociados em portadores de carga,  $e^-$  e  $h^+$ , que serão coletados pelos eletrodos.  $\phi_{ITO}$ : função trabalho do ITO,  $\phi_{Al}$ : função trabalho do alumínio,  $\chi$ : eletroafinidade,  $I_p$ : potencial de ionização e  $E_g$ : energia do gap.

do dispositivo e está intimamente ligada com o comprimento de difusão do éxciton. A figura 1.13 mostra um diagrama do processo.

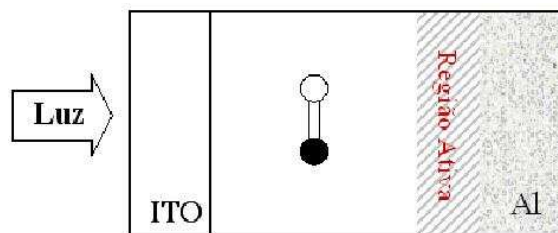


Figura 1.13: Figura da seção transversal de um dispositivo, onde é mostrado o éxciton e a região ativa.

Devido a estas limitações – comprimento de difusão do éxciton ser pequena e ao efeito de filtro – a eficiência em células fotovoltaicas é pequena, fato que vem sendo reportado na literatura desde a década de 70. Em 1982 Weinberger *et al*[46] investigaram poliacetileno como camada ativa em um dispositivo de Al/poliacetileno/grafite, e o dispositivo teve uma baixa eficiência. Posteriormente



Glenis *et al*[47] investigaram diferentes politiofenos na mesma estrutura e seus resultados também apontaram para um valor pequeno de eficiência[47]. Como se pode ver nestes exemplos, a eficiência em células fotovoltaicas que possuem uma camada constituída de polímeros conjugados não é grande devido ao próprio mecanismo de geração da fotocorrente, sendo necessário conduzir os éxcitons até a região ativa para que ocorra a dissociação em portadores de carga e assim haja uma maior contribuição dos portadores de carga na geração de fotocorrente.

Uma forma de contornar estes obstáculos é fazer com que a região ativa se aproxime dos éxcitons, para tanto pode-se fazer com que a camada ativa tenha uma espessura tal que permita a difusão e conseqüente dissociação dos éxcitons para a geração de fotocorrente. Outra forma de facilitar a difusão seria diminuir os defeitos configuracionais e a desordem das cadeias poliméricas, permitindo assim que o comprimento de dissociação dos éxcitons aumente sem que seja necessário mudança na espessura da camada ativa. Outra forma, ainda, seria misturar junto da camada ativa um material que simulasse a região ativa próxima à interface metal/polímero, fazendo com que a separação ocorra e as cargas possam ser coletadas por seus respectivos contatos metálicos.

Esse é o conceito da heterojunção, que consiste em misturar materiais com valores diferentes de eletroafinidades e potenciais de ionização para favorecer a dissociação do éxciton, pois um dos materiais funciona como aceitador e o outro como doador de elétrons; um modelo recente sugere que dipolos presentes na interface entre materiais aceitadores e doadores ajudam a dissociar os éxcitons para produzir elétrons e buracos[41]. A figura 1.14 exemplifica o princípio de funcionamento de um dispositivo com a heterojunção; o esquema do dispositivo é semelhante àquele ilustrado na figura 1.13, com a diferença que a camada ativa é uma mistura de dois materiais, um que funciona como aceitador de elétrons e o outro como aceitador de buracos. Devido aos diferentes valores de eletroafinidade dos materiais ocorre o surgimento de regiões de alto campo elétrico na interface, facilitando a difusão do éxciton e posterior separação dos mesmos.

Um dos principais materiais quem vêm sendo utilizados hoje em dia para fazer as heterojunções em dispositivos fotovoltaicos são os *fulerenos*, tendo como exemplo de utilização a molécula de  $C_{60}$ . Essa molécula apresenta um elevado valor de eletroafinidade, aceitando até 6 elétrons de uma só vez e podendo promovê-los na ordem de fentosegundos para o eletrodo metálico, fatos estes que fazem com que os fulerenos sejam utilizados em heterojunções de dispositivos fotovoltaicos orgânicos e

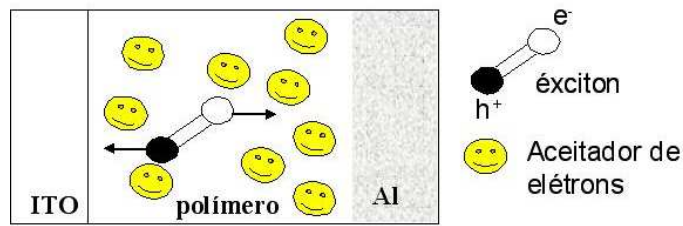


Figura 1.14: Figura da seção transversal de um dispositivo onde a camada ativa é uma heterojunção, onde é mostrado o éxciton e as regiões aceitadoras de elétrons que os conduzem até o contato de alumínio após a dissociação do éxciton.

conseqüentemente aumentem suas eficiências. Na literatura existem vários exemplos da utilização do  $C_{60}$  misturado com diferente polímeros conjugados a fim de melhorar suas eficiências em fotoconversão como camada ativa[42], [48],[49], [50] e [51].

### 1.3.3 Caracterização do Dispositivo

A fim de se ter um padrão para comparar os dispositivos feitos com diferentes materiais orgânicos como camada ativa, deve-se conhecer alguns parâmetros. Através do espectro dinâmico ou resposta espectral, obtemos o IPCE%: eficiência quântica externa<sup>11</sup>. E através das medidas das curvas características  $J \times V$ , sob iluminação e no escuro, obtemos as quantidades: tensão de circuito aberto, ( $V_{oc}$ ), corrente de circuito circuito, ( $I_{sc}$ ), fator de preenchimento, (FF) e eficiência de conversão de potência, ( $\eta$ ).

#### Eficiência Quântica Externa (IPCE%)

A resposta espectral é obtida pela medida da resposta elétrica do dispositivo sob iluminação monocromática em vários comprimentos de onda, sem tensão aplicada, ou seja, é a medida da densidade de fotocorrente de curto circuito  $J_{sc}$ . A razão entre a fotocorrente medida e a intensidade de luz monocromática que incide na amostra é dada pela eficiência quântica externa IPCE. Esta quantidade é o balanço entre o número de portadores de carga que contribuem para a fotocorrente pelo número de fótons que incide na camada fotossensível em cada comprimento de onda. Estas quantidades, números de portadores de carga que contribuem para a

<sup>11</sup>Do inglês *Incident Photon Converted to Electron efficiency*

fotocorrente ( $N_c$ ), e o número de fótons que incide na camada fotossensível em cada comprimento de onda ( $N_q$ ) são representados a seguir respectivamente por

$$N_c = \frac{J_{sc}}{q} \quad (1.8)$$

na qual  $J_{sc}$  é a densidade de corrente, "q" é a carga fundamental do elétron e

$$N_q = \frac{I_0}{\frac{hc}{\lambda}} \quad (1.9)$$

na qual  $I_0$  é a intensidade por fóton incidente,  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz e  $\lambda$  é o comprimento de onda dos fótons incidentes.

Fazendo-se a razão entre  $N_c$  por  $N_q$  obtemos a expressão para o IPCE%.

$$IPCE\% = 1240 \frac{J_{sc}}{I_0 \lambda}, \quad (1.10)$$

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

### Tensão de Circuito Aberto( $V_{oc}$ ) e Corrente de Curto Circuito( $I_{sc}$ )

Quando materiais inorgânicos são colocados em contato direto com materiais orgânicos, por exemplo, como ocorre no caso dos dispositivos orgânicos onde uma camada polimérica está localizada entre dois eletrodos (alumínio e ITO) ocorre um rearranjo das cargas – entre estes materiais – até que se atinja o equilíbrio. Havendo nesse caso a criação de um campo elétrico intrínseco no dispositivo. Quando o dispositivo está sob iluminação temos a criação dos éxcitons (já mencionada anteriormente) e após sua dissociação, os portadores de carga seguem o campo intrínseco do dispositivo até atingirem os respectivos eletrodos. Esta separação de cargas cria uma diferença de potencial entre os eletrodos que é conhecida como *tensão de circuito aberto*, ( $V_{oc}$ ), e causa mudanças nos valores das funções trabalho dos eletrodos. Aumentando a energia do eletrodo de menor função trabalho, Al, e diminuindo a energia de Fermi do eletrodo de maior função trabalho, ITO, aproximando-se assim da condição de banda plana a figura 1.15 traz um exemplo ilustrativo[28].

Em baixas temperaturas a iluminação poderá trazer a condição de banda plana e a tensão de circuito aberto será igual ao potencial de *built in*,  $V_{bi}$ . Este

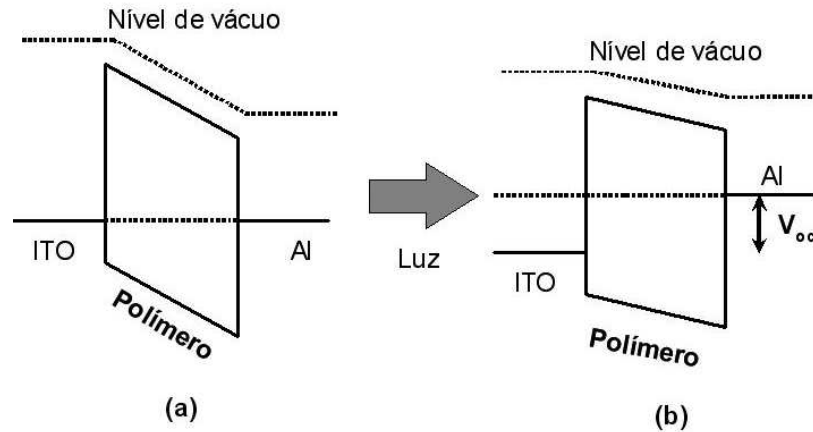


Figura 1.15: Dispositivo fotovoltaico ITO/polímero/Al com alinhamento dos níveis de Fermi e tensão aplicada 0, ( $V_{apl} = 0$ ) em (a) e com incidência de luz a tensão de circuito aberto é aproximadamente o valor do potencial de built in,  $V_{oc} \approx V_{bi}$  em temperatura ambiente (b).

potencial é definido como a diferença de função trabalho entre os eletrodos, ou seja, o potencial intrínseco do dispositivo. Em temperatura ambiente a condição de banda plana não é totalmente atingida e uma pequena correção deve ser adicionada ao  $V_{oc}$  para se obter  $V_{bi}$ [52].

A movimentação dos portadores de carga quando o dispositivo está sob iluminação e não há tensão externa aplicada, constitui a corrente de curto circuito,  $I_{sc}$ <sup>12</sup>, e esta é associada ao campo interno e depende das características de transporte do polímero.

### Curvas Características J x V

Propriedades elétricas dos dispositivos fotovoltaicos podem ser obtidas através das curvas de densidade de corrente contra tensão aplicada. Estas curvas são obtidas quando aplica-se uma variação de tensão entre os contatos da amostra e avalia-se como a corrente varia em sua camada ativa. A figura 1.16[53] traz uma ilustração destas curvas, onde estão apresentados dois casos, com o dispositivo no escuro e sob iluminação. Quando a célula fotovoltaica está no escuro e é aplicada uma variação de tensão entre os eletrodos, o seu comportamento é semelhante a

<sup>12</sup>Do inglês short circuit

um diodo, ou seja, a curva apresenta comportamento retificador. Quando a célula é colocada sob iluminação a curva sofre um deslocamento e observa-se que para valores da tensão reversa aplicada existem valores negativos de corrente que somente diminuem quando a tensão aplicada torna-se direta. Esta corrente negativa vai a zero para um valor de tensão aplicada, e essa tensão aplicada é a tensão de circuito aberto,  $V_{oc}$ . O valor de corrente de curto circuito,  $J_{oc}$ , é obtida quando a tensão aplicada passa pelo seu zero, como mostrado na figura 1.16.

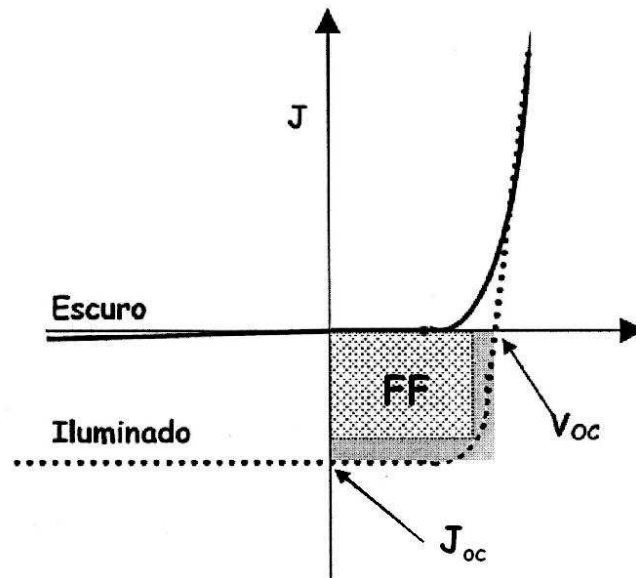


Figura 1.16: Exemplo de uma curva  $J \times V$  para um dispositivo fotovoltaico orgânico quando ele está sob iluminação, na curva pontilhada, e no escuro, na linha contínua.

Para que este fenômeno seja melhor compreendido será utilizado o diagrama de bandas simplificado, que visa melhorar os aspectos vislumbrados na figura 1.16. Neste diagrama, figura 1.17[28], o dispositivo terá como eletrodos o ITO e o alumínio, e sua camada ativa será um polímero conjugado. Quatro situações são mostradas na figura 1.17: os eletrodos e a camada fotossensível antes do contato físico; em tensão reversa aplicada no dispositivo; quando a tensão aplicada se iguala ao potencial intrínseco do dispositivo; e finalmente quando a tensão aplicada é maior que o potencial intrínseco. As quantidades presentes nesta figura  $\Phi_1$  e  $\Phi_2$  são as funções trabalho do ITO e alumínio respectivamente, calculadas até o nível de vácuo,  $I_p$  é o potencial de ionização,  $\chi$  a eletroafinidade e por fim  $\phi_1$  e  $\phi_2$  são as alturas de barreira para a injeção de cargas, elétrons,  $\phi_2$ , e buracos,  $\phi_1$ .

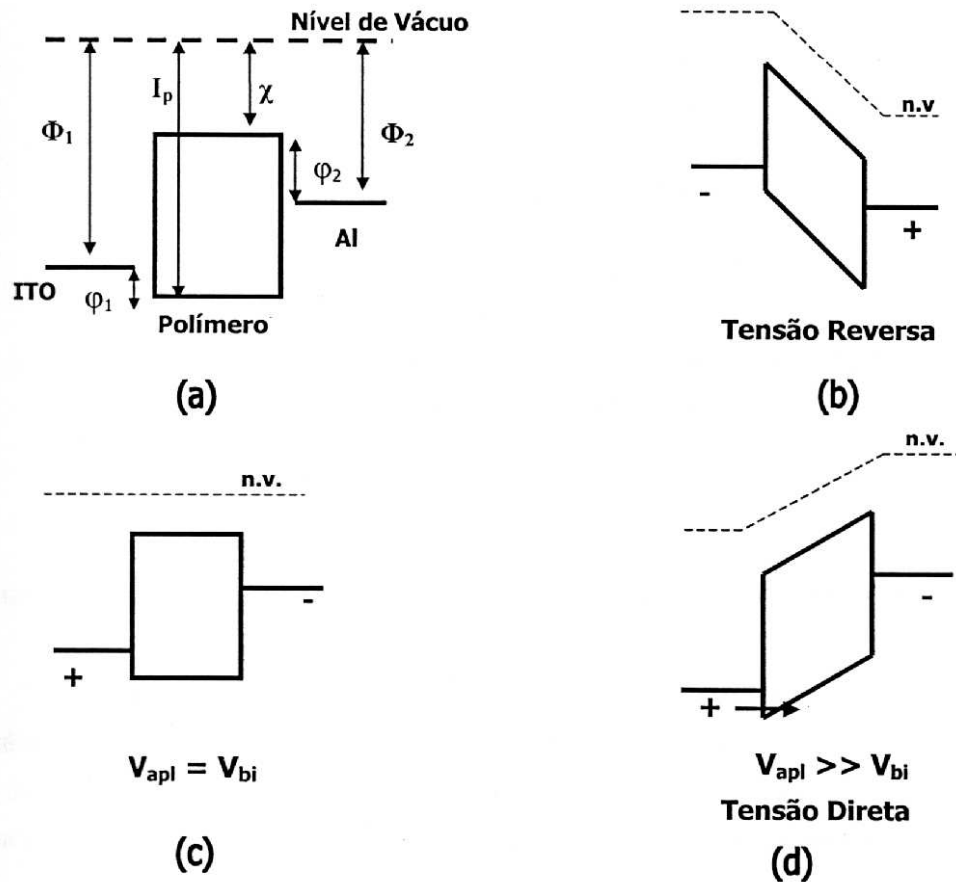


Figura 1.17: Diagrama de bandas simplificado para uma célula fotovoltaica orgânica, tendo como eletrodos ITO e alumínio e entre eles um polímero conjugado como camada ativa. Em (a) materiais antes do contato físico, em (b) temos característica de um diodo, em (c) a tensão aplicada se iguala ao potencial de built in, condição de banda plana e em (d) a tensão aplicada é muito maior que o potencial de built in resultando em uma corrente elétrica. [28].

Quando a tensão sobre o dispositivo é a reversa, as alturas de barreiras pra injeção de elétrons para o ITO, negativamente polarizado, e de buracos para o alumínio, positivamente polarizado, é muito alta para que estes portadores de carga consigam vencê-la, fato que impede a corrente no dispositivo (figura 1.17b). Com o aumento da tensão, passando da tensão reversa para a tensão direta, ocorre uma mudança nas alturas das barreiras  $\phi_1$  e  $\phi_2$  que irá favorecer a corrente no dispositivo. Quando a tensão de circuito aberto for igual ao potencial de *built in* do dispositivo, figura 1.17c, o ITO passa a ser polarizado positivamente e o alumínio negativamente;

esta é a condição de banda plana. A medida que a tensão direta aumenta ocorre uma mudança na inclinação nas alturas de barreiras  $\phi_1$  e  $\phi_2$ , (figura 1.17d), facilitando assim a corrente elétrica no dispositivo devido ao fato da tensão aplicada, nesse caso, ser muito maior que o potencial intrínseco,  $V_{apl} \gg V_{bi}$ .

Quando a célula está sob iluminação ocorre a criação dos éxcitons e promoção dos elétrons para o nível LUMO, deixando assim um buraco no nível HOMO. Após a dissociação dos éxcitons ocorre o surgimento da corrente no dispositivo e migração dos portadores de carga elétron-buraco para os eletrodos, o que faz com que a curva  $J \times V$  seja deslocada em tensão reversa, figura 1.16. Na figura 1.18 temos a ilustração do processo descrito acima. Nesta figura os eletrodos, ITO e alumínio, estão polarizados, sendo ITO positivamente e alumínio negativamente.

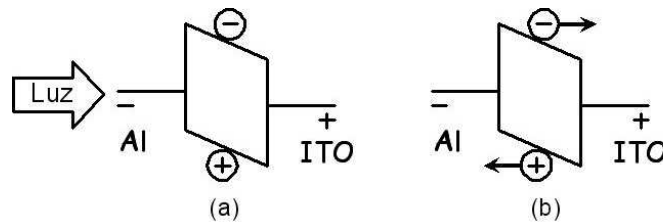


Figura 1.18: Diagrama de banda simplificado mostra no dispositivo sobre iluminação a criação do éxciton(a) e sua posterior dissociação (b).

### Fator de Preenchimento FF e Eficiência de Conversão de Potência $\eta$

Em dispositivos fotovoltaicos um fator a ser analisado é o fator de preenchimento FF, que dá a energia máxima fornecida pelo dispositivo e é obtida pela razão entre a potência máxima fornecida pelo dispositivo e a sua potência nominal. Na figura 1.16 pode-se ver dois retângulos; no menor hachurado que está delimitado pela curva do dispositivo sob iluminação, a sua área representa o máximo de energia por unidade de tempo (potência) fornecida pelo dispositivo e no maior retângulo, cinza, sua área representa a potência nominal. A razão destas áreas fornece um valor para o fator de preenchimento FF, e a expressão é dada por:

$$FF = \frac{(JV)_{max}}{J_{sc}V_{oc}}, \quad (1.11)$$

onde  $J$  e  $V$  são os valores de densidade de corrente e tensão que maximizam o seu produto.

Outra característica importante a ser analisada nas curvas  $J \times V$  dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos é a eficiência de conversão de potência  $\eta$ , que é a razão entre a potência elétrica gerada pela célula ( $P$ ), pela potência luminosa incidente ( $P_{in}$ ). A expressão para  $\eta$  é dada por:

$$\eta = \frac{P}{P_{in}} = \frac{(JV)_{max}}{I_0} \quad (1.12)$$

Substituindo na equação 1.8 e reordenando os termos obtemos:

$$\eta = FF \frac{J_{sc} V_{oc}}{I_0} \quad (1.13)$$

A equação 1.13 fornece valores de  $\eta$  em termos do fator de preenchimento  $FF$  e  $I_0$  é a intensidade de luz incidente no dispositivo.

### 1.3.4 Orientação das Cadeias Poliméricas

Como visto anteriormente, a morfologia da camada polimérica é amorfa, ou seja, não apresenta ordem periódica como os metais, fato que contribui para a baixa mobilidade dos portadores de carga e conseqüente baixa condutividade destes materiais orgânicos. Defeitos conformacionais como quebras nas cadeias poliméricas e a própria irregularidade das cadeias fazem com que a mobilidade dos portadores de carga nas cadeias e entre cadeias seja prejudicada, constituindo assim armadilhas para os portadores, o que resulta na diminuição da corrente elétrica nestes materiais.

Para se contornar esse problema uma alternativa seria promover uma certa ordem a estas cadeias poliméricas, orientando-as, para que desta forma haja uma melhora na eficiência de conversão de luz em fotocorrente[65] e também uma melhora na condutividade[54][55]. Técnicas de ordenamento têm demonstrado aumento na condutividade elétrica e nos efeitos optoeletrônicos [56], [57] e [58]. Em 1999 Videlot *et al*[59] estudaram o efeito da orientação molecular em células baseadas nos ocitiofenos. Neste trabalho foi reportado um substancial aumento na densidade de fotocorrente em dispositivos que possuem camada ativa com orientação molecular, sendo isto atribuído a um melhor absorção da luz pelo dispositivo. Este exemplo mostra que o processo de ordenamento molecular pode se constituir em uma boa alternativa para aumento da eficiência das células fotovoltaicas orgânicas.



# Capítulo 2

## Procedimentos Experimentais

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados como camada ativa nos dispositivos fotovoltaicos, os procedimentos adotados para sua confecção e a forma como as medidas foram feitas para sua caracterização através de medidas ópticas e elétricas.

### 2.1 Materiais

Os materiais utilizados para a fabricação dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos utilizados nesse trabalho são os polímeros: poli(3-hexiltiofeno), poli(3-octiltiofeno) e a molécula bulkminsterfullereno  $C_{60}$  como constituintes da camada fotossensível. O poli(3,4-etileno dioxitiofeno): poli(4-estireno sulfonado), (PEDOT:PSS) foi usado como eletrodo orgânico. O PEDOT:PSS, é comercializado pela *Bayer*<sup>©</sup> sob o nome comercial de *Baytron P* e é um polímero altamente condutor, apresentando condutividade da ordem de 400 - 600 S/cm, porém não solúvel. Para tanto é adicionado um polieletrólito<sup>1</sup>, poli(4-estireno sulfonado) ou PSS. O composto PEDOT:PSS apresenta-se condutor em forma de filme polimérico, com condutividade entre 0,05 - 10 S/cm [60] [61], sendo por isso utilizado para fazer o primeiro eletrodo do dispositivo. Além do PEDOT:PSS também forma o primeiro eletrodo um filme fino de óxido de estanho dopado com fluor, FTO, que é transparente e condutor, permitindo que a luz incidente atinja a camada ativa e que os portadores de carga possam se mover.

---

<sup>1</sup>Polieletrólito é uma substância macromolecular que dissolvida em solvente ionizante, água por exemplo, dissocia-se para formar políons(polications ou poliânions).

Os principais constituintes da camada ativa são os polímeros poli (3-octiltiofeno)(P3OT) e o poli (3-hexiltiofeno)(P3HT), são comercializados pela *Aldrich*<sup>®</sup>, pertencentes aos politiofenos, que estão representados na figura 1.1, dentre outros polímeros conjugados. Os polímeros anteriormente citados serão referidos neste trabalho por suas siglas e apresentam propriedades semicondutoras e, como a grande maioria dos polímeros conjugados, têm transporte de carga majoritário de buracos. Valores típicos para o P3OT e P3HT são os de eletroafinidade,  $\chi = 3,2\text{eV}$ , potencial de ionização,  $I_p = 5,2\text{eV}$ , e a energia de *gap* é  $2,0\text{ eV}$ [28]. Os polímeros P3OT e o P3HT, sozinhos ou combinados com outros elementos, constituem a camada ativa dos dispositivos fotovoltaicos. As formas de combinação, por exemplo, com o  $C_{60}$ , serão descritas a seguir na seção 2.3.

Um dos motivos da baixa eficiência das células fotovoltaicas orgânicas, como mencionado anteriormente, está no fato da mobilidade dos portadores de carga no material orgânico ser pequena, sendo necessário conduzir os portadores até os eletrodos. Para esse fim uma, possibilidade seria misturar um outro material na camada fotossensível e assim levar os portadores até seus respectivos eletrodos (este é o conceito de heterojunção também já visto anteriormente). Baseado neste conceito e no fato que a orientação do filme polimérico aumenta a quantidade de luz absorvida pelo dispositivo[65], optou-se pela confecção dos dispositivos com uma camada ativa orientada e mistura de materiais. Na figura 2.3 são representados os utilizados na confecção dos dispositivos.

## 2.2 Confeção do substrato de vidro contendo o primeiro eletrodo

Nesta seção será descrito o processo de confecção do substrato de vidro contendo o primeiro eletrodo, que será utilizado para a confecção da célula fotovoltaica. O substrato de vidro tem 1,5 cm de largura por 2,5 cm de comprimento e toda sua área esta recoberta por uma camada transparente e condutora, um filme de FTO. Metade desta área é recoberta com esmalte, protegendo assim parte do FTO. A parte de filme condutor que ficou desprotegida será removida através de processo de corrosão, que consiste em misturar zinco em pó com água destilada e aplicar sobre a parte desprotegida. Em seguida, o substrato é mergulhado em ácido clorídrico para que a reação de corrosão ocorra; após isso o substrato é enxaguado com água

destilada. Este processo (corrosão) é repetido até que não exista mais filme condutor sobre a parte sem esmalte.

Após o processo de corrosão os substratos são limpos do esmalte, sendo mergulhados em acetona e lavados em banho ultra-sônico por cerca de 20 minutos; após esse tempo a acetona é trocada e os substratos permanecem mais 20 minutos em novo banho ultra-sônico para a total remoção do esmalte. Em seguida as lâminas são mergulhadas em álcool isopropílico e lavadas em banho ultra-sônico por 20 minutos para retirada de qualquer resíduo de acetona. Por último é utilizado uma solução de TL1<sup>2</sup> para a limpeza de resíduos orgânicos; esta solução é feita de água destilada, peróxido de hidrogênio e hidróxido de amônia na proporção de 5:1:1. A solução de TL1 é aquecida até 100°C, as lâminas são mergulhadas e permanecem neste banho por cerca de 30 minutos e, após, são enxaguadas e secas em fluxo de nitrogênio gasoso.

Com os procedimentos de corrosão e limpeza dos substratos realizados depositou-se uma camada de PEDOT:PSS sobre as lâminas de vidro para a finalização do primeiro eletrodo. A deposição desta fina camada polimérica acontece pela técnica de deposição *spin coating*, com rotação de 3000 rpm por 30 segundos. Como esta camada de PEDOT:PSS deve cobrir apenas o eletrodo, FTO, deve-se remover parte da camada que ficou sobre o vidro, para tanto utiliza-se cotonetes e água destilada. É necessário realizar um tratamento térmico no filme de PEDOT:PSS. Portanto, os substratos de vidro são colocados em estufa a vácuo a uma temperatura de 100°C por um período de duas horas. A figura 2.1 traz um diagrama esquemático do processo descrito acima.

Esta fina camada de PEDOT:PSS é utilizada por dois motivos: para facilitar a adesão da camada orientada a ser transferida, pois um material orgânico adere melhor sobre outro material orgânico, e para modificar as propriedades de injeção e coleta de cargas[31]. O dispositivo é construído na estrutura empilhada, que consiste na deposição sucessiva das camadas, ilustrado na figura 2.2.

Para a conclusão do dispositivo é depositada uma camada metálica, podendo ser alumínio, cálcio ou ouro, dependendo do polímero escolhido. Nesse caso optou-se por alumínio para constituir o segundo eletrodo do dispositivo. O eletrodo de alumínio é depositado através de um feixe de elétrons que atinge um alvo de

---

<sup>2</sup>Processo de limpeza de substratos e semicondutores do Departamento de Física Aplicada da Universidade de Linköpings, Suécia, TL1 → Tillampad Fysik (do sueco).

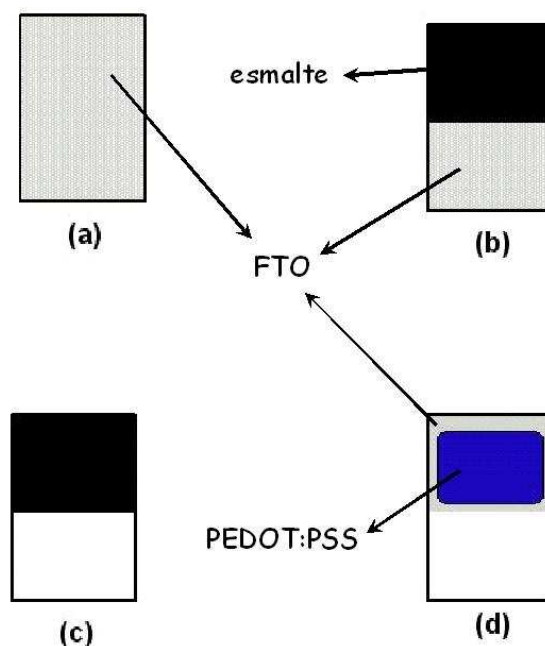


Figura 2.1: Diagrama esquemático do processo de preparação do substrato de vidro contendo o primeiro eletrodo, FTO e PEDOT:PSS. (a) Lâmina de vidro com um filme de FTO. (b) Parte de lâmina protegida com esmalte para o processo de corrosão. (c) Lâmina após processo de corrosão. (d) Lâmina com o esmalte retirado e com PEDOT:PSS já depositado.

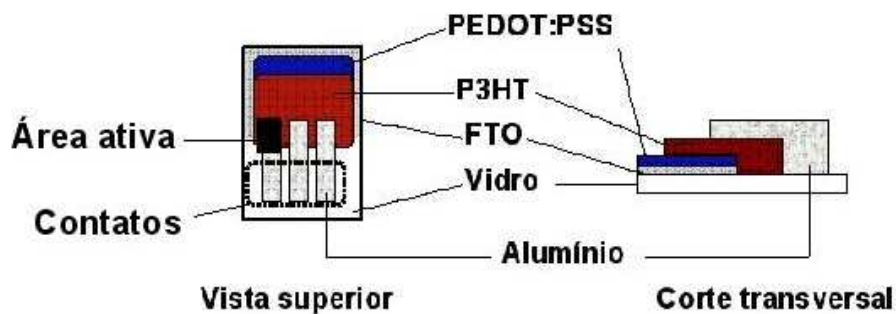


Figura 2.2: Estrutura de um dispositivo.

alumínio e, através de aquecimento, o metal evapora depositando-se no dispositivo; sendo todo este processo de deposição do segundo eletrodo realizado em vácuo.

## 2.3 Preparação da Camada Ativa

Os dispositivos produzidos apresentam as seguintes configurações como camada ativa, P3OT apenas e P3HT misturado a moléculas de  $C_{60}$ . Em ambos os casos o filme é submetido ao processo de orientação e transferência que será detalhado a seguir. A camada ativa de P3OT é construída com a dissolução do mesmo a clorofórmio em uma concentração de 5mg/ml e em seguida, para se obter uma melhor dissolução, coloca-se a solução em agitação por um período de 30 minutos.

Para a camada ativa constituída da combinação de P3HT e  $C_{60}$  foram utilizadas duas rotas de preparo diferentes. A primeira rota apresentada neste trabalho será conhecida como I, faz uso de diclorobenzeno como solvente para o P3HT e para as moléculas de  $C_{60}$ , visto que o  $C_{60}$  não é solúvel em clorofórmio. A solução é preparada misturando-se P3HT e  $C_{60}$  e depois diluindo-os em diclorobenzeno em uma concentração de 5mg/ml. A outra rota de preparo, que será conhecida como rota II, utiliza clorofórmio e diclorobenzeno como solventes, preparando-se duas soluções, uma com P3HT dissolvido em clorofórmio e outra com  $C_{60}$  dissolvido em diclorobenzeno, para então ambas as soluções serem misturadas e submetidas à agitação, uma vez que o solvente do  $C_{60}$  não se mistura com clorofórmio, fazendo-se necessário a agitação antes da deposição sobre o substrato plástico.

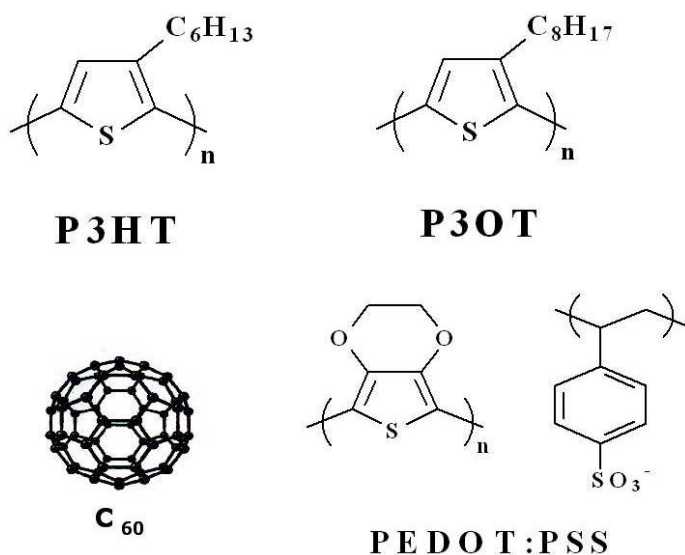


Figura 2.3: *Materiais utilizados na preparação dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos.*

Para se fabricar um fotodetector orgânico para luz polarizada é necessário que o filme polimérico que constitui a camada ativa esteja orientado e conseqüentemente as cadeias poliméricas também. Para tanto foi escolhido o processo de estiramento mecânico para a confecção da camada fotossensível, que consiste em depositar o polímero em forma de solução sobre um substrato plástico<sup>3</sup> previamente escolhido. A deposição do polímero em forma de solução sobre o substrato plástico ocorreu de duas formas, por *casting* e por *spin coating*. A primeira consiste em depositar a solução polimérica sobre o substrato e esperar que o solvente evapore, formando assim um filme polimérico. A segunda forma, *spin coating*, é parecida com a primeira, ou seja, a solução polimérica também é depositada sobre o substrato, mas este agora é colocado em rotação, fazendo com que a solução se espalhe, formando um filme mais homogêneo do que no primeiro caso (*casting*), no qual o filme polimérico é mais irregular.

Após a deposição e formação do filme polimérico segue-se com o processo de estiramento, que consiste em colocar o substrato plástico contendo o filme polimérico em aparato que exerce sobre ele uma tensão mecânica, implicando em sua deformação. Este estiramento pode aumentar o comprimento do substrato e do filme em até 4 vezes. A figura 2.1 mostra uma ilustração esquemática do processo de estiramento mecânico.

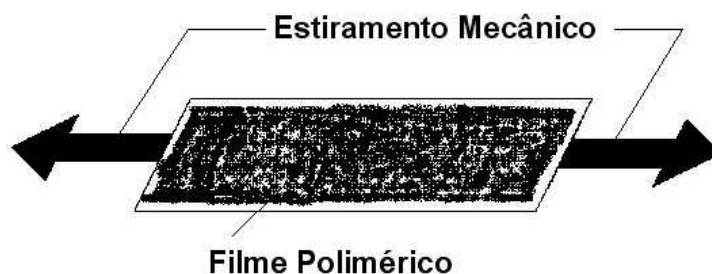


Figura 2.4: Substrato plástico contendo o filme polimérico sob estiramento mecânico.

Em seguida é necessário transferir o filme polimérico, já estirado, para o substrato final, que é um substrato de vidro contendo o primeiro eletrodo, FTO/PEDOT. Para a transferência colocando-se em contato o filme polimérico orientado com o substrato de vidro, este já contendo o eletrodo, então é exercida pressão através de um rolo de borracha sobre o lado oposto do substrato plástico que contém

<sup>3</sup>O substrato plástico utilizado para a confecção da camada ativa do dispositivo tem apenas a função de sustentar e facilitar o estiramento do filme polimérico que está depositado sobre ele.

o filme polimérico orientado. Além da pressão exercida sobre o substrato plástico também é aplicado uma variação de temperatura para facilitar o processo de transferência, que ocorre a uma temperatura de  $\sim 60^{\circ}\text{C}$ . A figura 2.5 mostra um diagrama esquemático do processo de transferência.

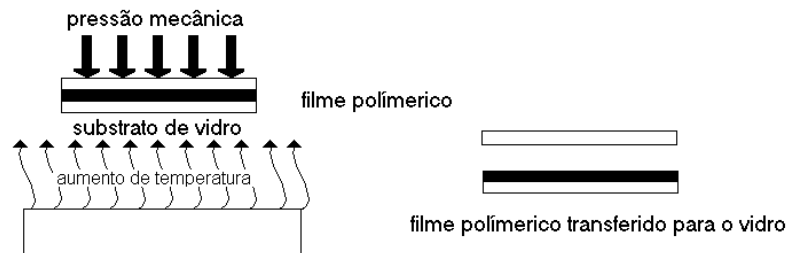


Figura 2.5: Diagrama esquemático do processo de transferência do filme polimérico orientado do substrato plástico para o substrato de vidro.

O processo descrito acima foi utilizado para a confecção das camadas ativas dos dispositivos nos casos de soluções de P3OT sozinho e P3HT misturado com  $C_{60}$ . O processo de orientação e transferência, é repetido algumas vezes para que a camada ativa tenha uma espessura maior do que o filme orientado.

## 2.4 Medidas Elétricas e Óticas

Descreve-se a seguir os equipamentos e procedimentos adotados nas medidas óticas e elétricas para os dispositivos.

As medidas elétricas foram feitas com um picoamperímetro *Keithley*<sup>©</sup> 6487 com fonte de tensão, em conjunto com uma lâmpada de tungstênio que fornece a iluminação e um monocromador da *Spectra Physics*<sup>©</sup> modelo MS 257, que converte a luz branca proveniente da lâmpada em luz monocromática. Tanto o picoamperímetro quanto o monocromador estão ligados a um computador que, por intermédio do programa SICADI, feito em linguagem *Quick Basic*<sup>4</sup>, controla estes equipamentos, possibilitando assim as medidas óticas e elétricas no dispositivo.

<sup>4</sup>Linguagem de programação.

### 2.4.1 Medida do Espectro Dinâmico

A medida do espectro dinâmico consiste em ligar a amostra, através dos eletrodos, no picoamperímetro e então medir a corrente originária da absorção de luz pela camada ativa da amostra. De maneira mais específica, a luz, que é originária da lâmpada de tungstênio, passa através do monocromador, que a decompõe em vários comprimentos de onda, 300 a 800 nm. Faz-se esta luz passar por um polarizador, a fim que a luz tenha uma orientação preferencial, tornando-se polarizada, e então faz-se com que esta incida na amostra através do vidro e primeiro eletrodo. Como a camada ativa do dispositivo é um filme polimérico que possui orientação, são necessárias duas medidas por contato, varrendo comprimentos de onda de 300 nm a 800 nm, ou seja, uma medida em que a direção de polarização da luz esteja paralela à direção de orientação do filme polimérico, e outra em que a direção de polarização da luz esteja perpendicular à direção de orientação do filme polimérico. Para cada comprimento de onda que incide sobre a camada ativa existe uma resposta elétrica. Os dados são lidos pelo picoamperímetro e armazenados no computador para análise posterior. A figura 2.6 mostra um diagrama esquemático para o processo de medida do espectro dinâmico.

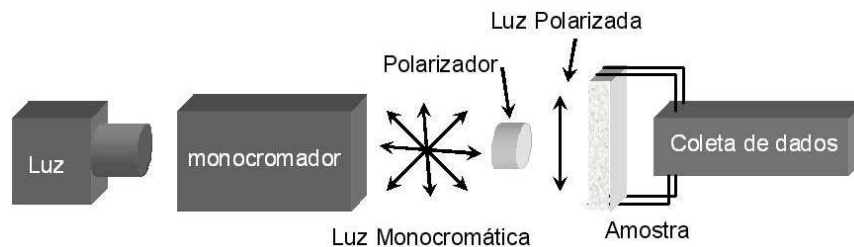


Figura 2.6: *Medida do espectro dinâmico.* A luz origina-se na fonte, passa pelo monocromador e polarizador, adquirindo uma orientação preferencial e então incide sobre a amostra, na qual uma fotocorrente será medida pelo picoamperímetro.

A luz é uma onda eletromagnética e pode ser descrita por vetores campo elétrico e magnético, perpendiculares entre si e entre a direção de propagação da onda. A figura 2.7 mostra um exemplo de onda eletromagnética se propagando. Este é um exemplo de uma onda luminosa polarizada, ou seja, o vetor campo elétrico está no plano XY e nele permanece sem apresentar componentes nos outros eixos. No caso de uma onda luminosa não polarizada os vetores campo elétrico se apresentam com diversas inclinações em relação ao plano XY.



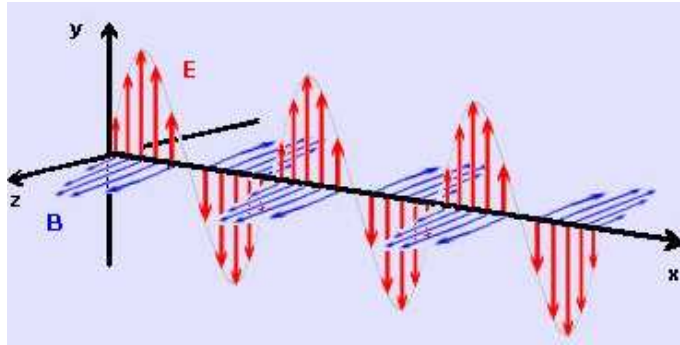


Figura 2.7: *Onda eletromagnética linearmente polarizada.*

A figura 2.8 mostra uma onda luminosa não polarizada incidindo em um meio polaróide e passando a ser uma onda luminosa polarizada, comportamento este apresentado em muitos materiais.

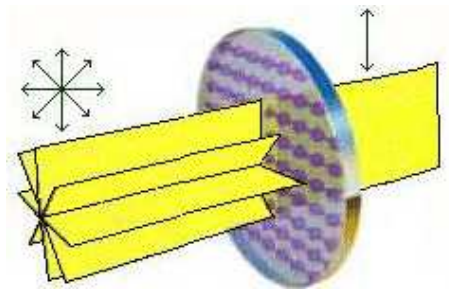


Figura 2.8: *Onda luminosa sendo polarizada*

Quando a onda luminosa incide sobre o material polarizador somente uma direção preferencial de campo elétrico passa, enquanto que as outras são absorvidas pelo material, deixando a onda luminosa menos intensa.

Através da medida de fotocorrente pode-se calcular a eficiência quântica externa,  $IPCE\%$ , da amostra, pois dividindo-se os valores de corrente medidos com o picoamperímetro pela área ativa do dispositivo obtém-se a densidade de corrente de curto circuito,  $J_{sc}$ , e com os valores de  $J_{sc}$  calcula-se o  $IPCE\%$ , nos termos da equação 1.10, faltando apenas determinar o  $I_0$ , que é a intensidade da luz que atinge a amostra e depende da fonte. Para a obtenção deste parâmetro mede-se a fotocorrente de um detector de silício comercial conhecido<sup>5</sup> submetido a mesma intensidade que a amostra, ou seja, ilumina-se com luz monocromática polarizada uma área conhe-

<sup>5</sup>Fotodetector da *Spectra Physics*® modelo 71580.

cida do fotodetector, medindo-se a fotocorrente gerada devido a incidência luminosa. Dividindo-se esta fotocorrente pela área iluminada obtém-se a densidade de corrente de curto circuito do detector, e dividindo-se estes valores pela responsividade<sup>6</sup> do fotodetector obtém-se a intensidade luminosa que o atinge, ou seja, a mesma intensidade luminosa que atinge o dispositivo orgânico. Com isso calcula-se o valor do IPCE% para cada comprimento de onda. Nesse caso, serão dois valores de IPCE% a serem calculados, um para o caso em que a direção da luz polarizada incide de maneira paralela à direção de orientação da camada ativa e um para o caso em que a luz polarizada incide de maneira perpendicular à direção de orientação da camada ativa.

A figura 2.9 mostra a resposta do fotodetector em A/W contra o comprimento de onda, e com base nestes dados pode-se determinar a intensidade  $I_0$  proveniente da lâmpada, que está ilustrada na figura 2.10.

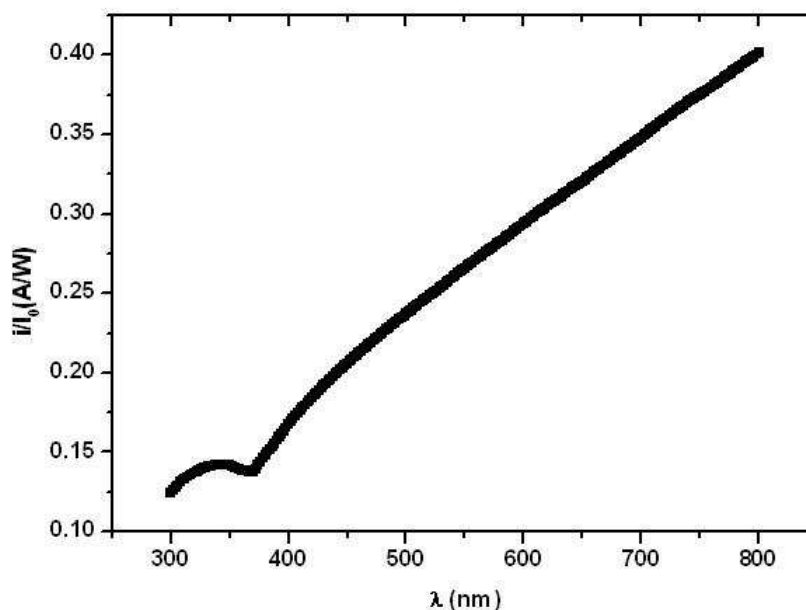


Figura 2.9: Resposta do fotodetector utilizado para determinação da intensidade de lâmpada.

<sup>6</sup>A responsividade do fotodetector é a resposta em forma de corrente elétrica que é fornecida pelo fotodetector quando este é submetido a iluminação.

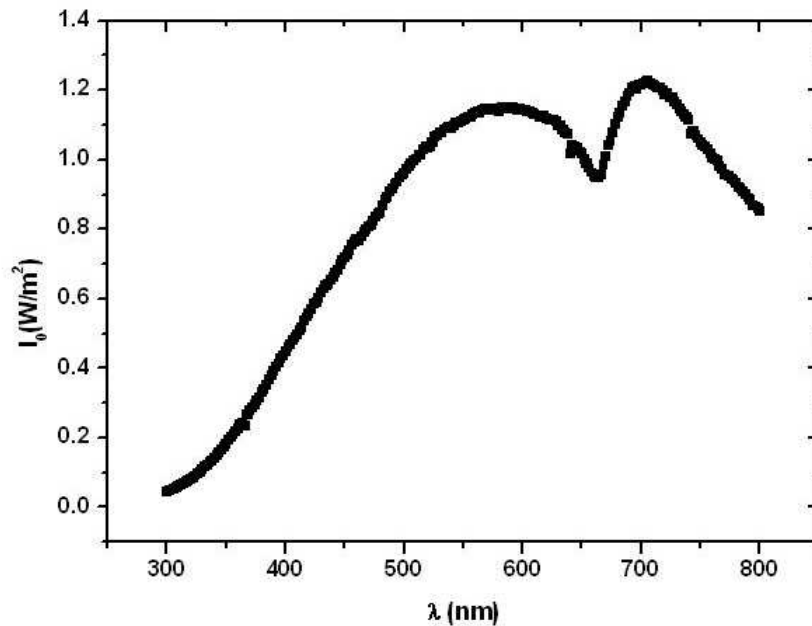


Figura 2.10: *Espectro da lâmpada de tungstênio utilizada como fonte.*

### 2.4.2 Medida da Característica J x V

Para se realizar as medidas J x V foram utilizados os mesmos equipamentos descritos na seção anterior. As medidas são efetuadas ligando-se a amostra em série ao picoamperímetro, FTO no contato positivo e alumínio no contato negativo (podendo estas ligações serem invertidas quando necessário), em seguida é aplicada uma tensão de um valor mínimo até um valor máximo com passo determinado e constante. A tensão é aplicada sob a incidência de luz, monocromática polarizada, no dispositivo. Para o caso onde não há incidência luminosa sobre o dispositivo também são efetuadas estas medidas de J x V. A situação, em que há incidência de luz sobre a amostra, pode ser subdividida em dois casos: o primeiro, que a luz polarizada tem mesma direção de orientação que a camada polimérica, ou seja, o ângulo formado entre a orientação do vetor campo elétrico e da orientação do filme polimérico é zero graus; no segundo, no qual caso a direção de polarização da luz fica perpendicular, portanto o ângulo entre a orientação do filme polimérico e a luz polarizada que incide sobre ele é de 90 graus. Neste caso, a montagem experimental é a mesma utilizada no caso do espectro dinâmico, mas nas medidas de J x V escolhe-se apenas um

comprimento de onda para incidir sobre a camada ativa. Este comprimento de onda deve ser um valor que apresente máxima absorção pelo polímero, no caso do P3HT esse valor é  $\lambda_{max} = 550$  nm, e para o P3OT é de  $\lambda_{max} = 500$  nm.

O circuito elétrico equivalente à montagem experimental para a medida  $J \times V$  é apresentado na figura 2.11, onde o amperímetro e a fonte de tensão são constituintes do picoamperímetro; a amostra está sendo medida sob incidência de luz monocromática polarizada.

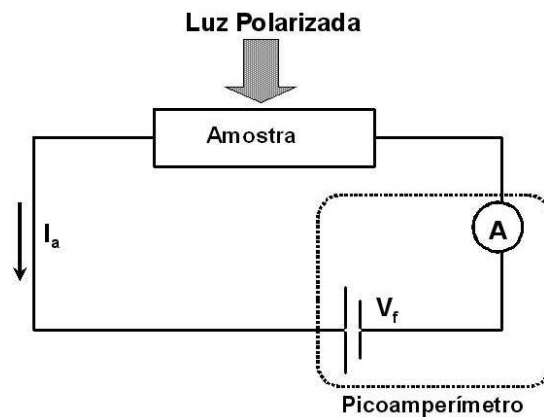


Figura 2.11: Circuito equivalente para a medição de  $J \times V$  onde  $V_f$  é a tensão aplicada sob a amostra sobre incidência de luz polarizada e  $I_a$  é a corrente medida pelo picoamperímetro.

As curvas  $J \times V$  permitem identificar parâmetros importantes como densidade de corrente de curto circuito  $J_{sc}$ , tensão do circuito aberto  $V_{oc}$  e eficiência de conversão  $\eta$ , além de mostrar características de injeção e transporte de cargas no material[28].

### 2.4.3 Geometria Planar

Nesta seção será descrito o processo de medição de corrente *versus* tensão para a geometria planar que é realizada para se obter mais informações sobre as propriedades elétricas do filme polimérico ao longo da suas cadeias, sendo necessário para este fim uma outra geometria, pois na geometria utilizada para os dispositivos (estrutura empilhada), o campo elétrico é aplicado transversalmente às cadeias poliméricas. Esta medição é feita da seguinte maneira: sobre uma lâmina de vidro são depositadas trilhas de alumínio e nestas trilhas é aberto um canal da ordem de

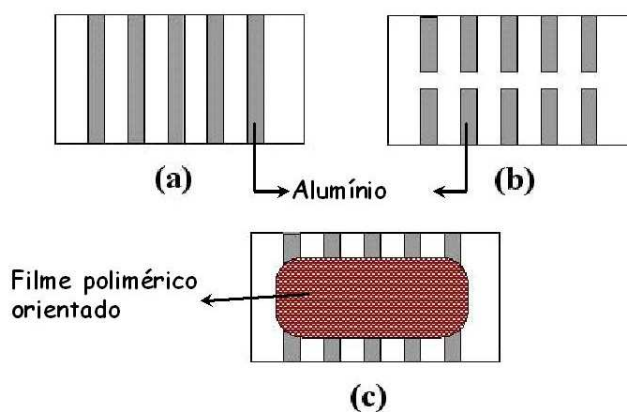


Figura 2.12: *Exemplificação para a preparação da medida em geometria planar.*

micrômetro com um bisturi. A figura 2.12 mostra uma ilustração da amostra com as trilhas de alumínio (a) e o canal aberto transversalmente a elas (b).

Após o canal ter sido feito nas trilhas, é depositado sobre elas, pelo processo de orientação e transferência, um filme polimérico, figura 2.12 (c). Nas trilhas de alumínio é então ligado o picoamperímetro e efetua-se uma medida de corrente *versus* tensão, da mesma maneira como as medidas feitas anteriormente.

Para estudo das propriedades elétricas dos filmes poliméricos orientados e transferidos estes foram depositados, com duas orientações sobre os dispositivos de geometria planar. A figura 2.13 mostra um diagrama para a transferência perpendicular.

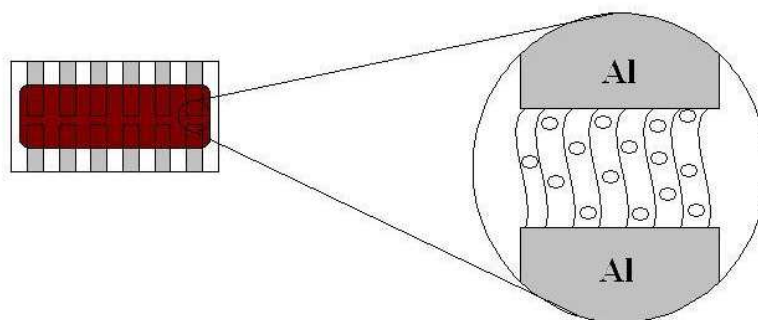


Figura 2.13: *Dispositivo em geometria planar, representação de filme polimérico orientado e transferido perpendicularmente ao canal; as linhas representam as cadeias poliméricas e os círculos as moléculas C<sub>60</sub>.*

Este diagrama representa o caso em que a direção de orientação do filme polimérico está perpendicular em relação ao canal aberto nas trilhas de alumínio depositadas por evaporação. O caso paralelo está ilustrado no diagrama da figura 2.14.

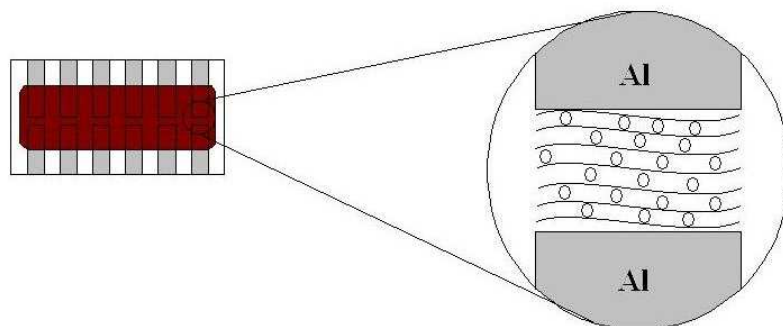


Figura 2.14: *Dispositivo em geometria planar, representação de filme polimérico orientado e transferido paralelamente ao canal, as linhas representam as cadeias poliméricas e os círculos as moléculas  $C_{60}$ .*

## 2.5 Medidas com AFM

O microscópio de força atômica constitui um equipamento de grande utilidade para a análise da morfologia superficial dos mais diversos materiais. Devido à sua versatilidade optou-se por utilizar esta técnica para a caracterização morfológica dos filmes poliméricos presentes neste trabalho. O microscópio de força atômica, representado pela sigla AFM<sup>7</sup>, é principalmente empregado para estudo de morfologia de superfícies através de interações atrativas e repulsivas de uma ponta de prova, suportada por uma haste, com a superfície a ser estudada.

Através da figura 2.15 temos um diagrama do funcionamento do AFM. A amostra é posicionada sobre uma base piezoelétrica que, devido a aplicação de tensões, muda suas dimensões. Sobre a amostra é baixada uma ponta de dimensões micrométricas que varre a superfície a ser analisada. As informações sobre a superfície são então transmitidas da ponta para um fotodetector através de um feixe de raio laser que é refletido na haste que suporta a ponta; esta haste é conhecida como

<sup>7</sup>Do inglês *Atomic Force Microscope*.

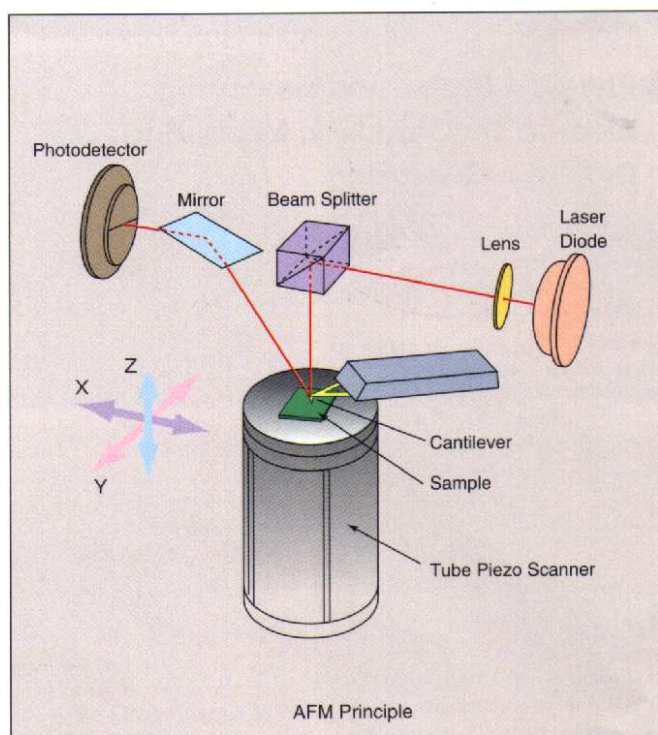


Figura 2.15: Diagrama que representa o princípio de funcionamento do AFM. Nele temos uma base onde a amostra é colada e sobre esta é baixada a ponta que está presa ao cantilever. Temos ainda o conjunto ótico que leva o laser até o cantilever e este o reflete até o fotodetector.

*cantilever*. As informações que chegam no fotodetector através do feixe de laser são interpretadas por um programa computacional que as converte em imagem.

A ponta do AFM e a forma como esta varre a superfície a ser analisada depende do material a ser estudado. Para materiais mais rígidos, metais por exemplo, é necessário a utilização de uma ponta de maior resistência e um *cantilever* mais flexível; para o caso de superfícies que apresentam uma menor resistência, polímeros por exemplo, a ponta pode ser menos rígida e o *cantilever* apresenta uma maior rigidez. A forma como a varredura da amostra é feita também está relacionada com a dureza do material; para materiais que apresentam uma maior dureza o modo de varredura é o *modo de contato* que está ilustrado na figura 2.16.

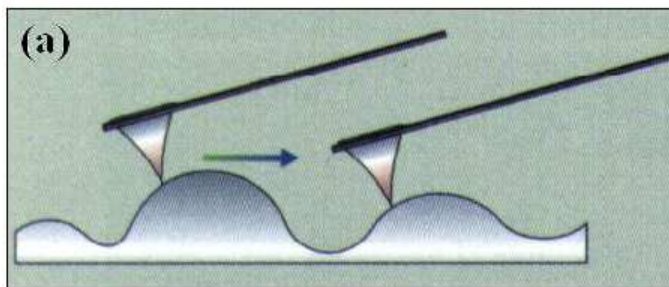


Figura 2.16: *Representação do modo contato. A ponta entra em contato com a amostra e varre uma determinada área.*

A figura 2.16 representa o modo contato, onde a ponta se arrasta sobre uma determinada área da amostra e mudanças na superfície são detectadas pelo flexionamento do *cantilever*. Por isso que, nesse modo, o *cantilever* deve ser flexível e a ponta ser de um material tão ou mais resistente que a superfície que ela varre.

Outro modo de varredura é o *modo dinâmico*, sendo indicado para amostras que apresentam uma menor rigidez ( figura 2.17).

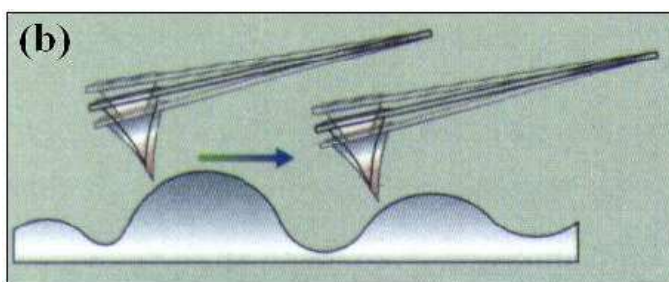


Figura 2.17: *Representação do modo de varredura dinâmico. A ponta do AFM tateia a superfície da amostra com uma frequência constante, e varre uma determinada área.*

No modo dinâmico a ponta está oscilando e não entra em contato com a superfície. A medida que a ponta varre a amostra ocorrem mudanças nas oscilações, devidas às variações na rugosidade da superfície. Desse modo, o *cantilever* deve ser mais rígido do que no modo contato e a ponta não é necessariamente de material mais rígido que a amostra a ser estudada.



## 2.6 Medidas com XPS

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X<sup>8</sup> tornou-se comercial em 1969. Logo após essa técnica foi empregada no estudo de polímeros mostrando grande eficácia e, com o passar do anos, mais trabalhos a empregaram para obter uma melhor caracterização dos materiais poliméricos[44]. O princípio básico de funcionamento do XPS é o efeito fotoelétrico, onde através de um fóton de raio-X os elétrons das camadas K ou L, mais próximas do núcleo, são excitados e emitidos do átomo tornando-o ionizado. Os elétrons emitidos possuem um certo valor de energia cinética e através da análise desse valor de energia característica para cada elemento determina-se quais elementos estão presentes na amostra. Este fato está ilustrado na figura 2.18.

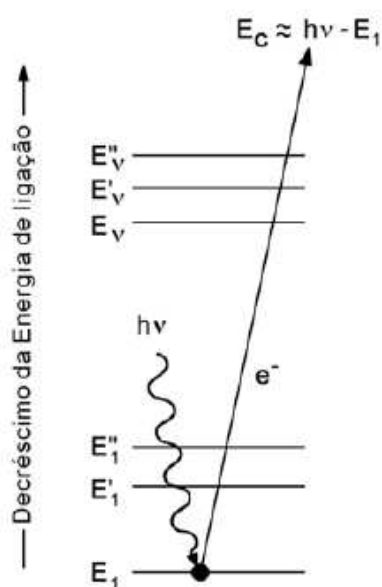


Figura 2.18: Fóton de raio-X absorvido por uma camada interna de um átomo, resultando na emissão de um fotoelétron com energia cinética  $E_C \approx h\nu - E_1$ .

A figura representa os níveis energéticos de um átomo, onde a camada K ou L está representada por  $E_1$  e os níveis de valência são representados por  $E_V$ ,  $E'_V$  e  $E''_V$ . Em XPS são medidas as intensidades dos fotoelétrons ejetados como função da sua energia cinética e através da relação  $E_C \approx h\nu - E_1$  são apresentados nos gráficos

<sup>8</sup>Do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*.

do XPS, a energia de ligação do elétron. A figura 2.19 mostra um gráfico típico do XPS.

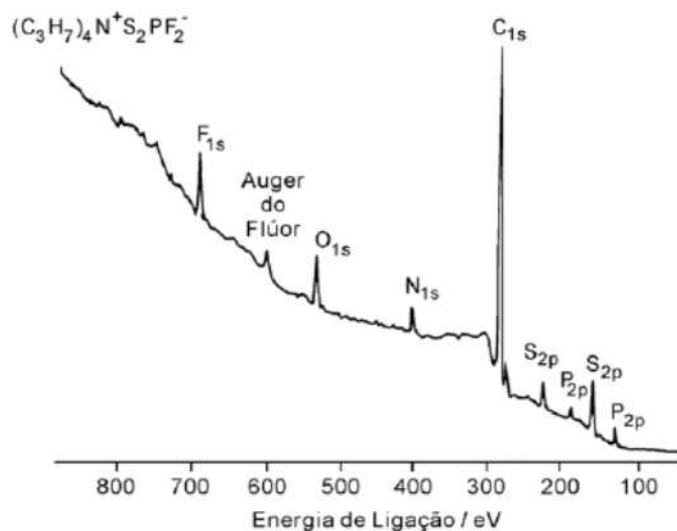


Figura 2.19: Exemplo de um gráfico obtido pela técnica de XPS.

No gráfico temos a presença de picos em determinados valores de energia de ligação; a posição destes picos são características para cada elemento, e também temos picos menores que são devidos aos elétrons *Auger*[67]. Os elétrons *Auger* surgem quando elétrons da camada de valência decaem para a vacância originada pela ejeção de um fotoelétron. Quando este decaimento ocorre há a emissão de um fóton, fóton este que é absorvido por um outro elétron que em seguida é emitido e detectado. Um diagrama que representa o aparelho do XPS está ilustrado na figura 2.20.

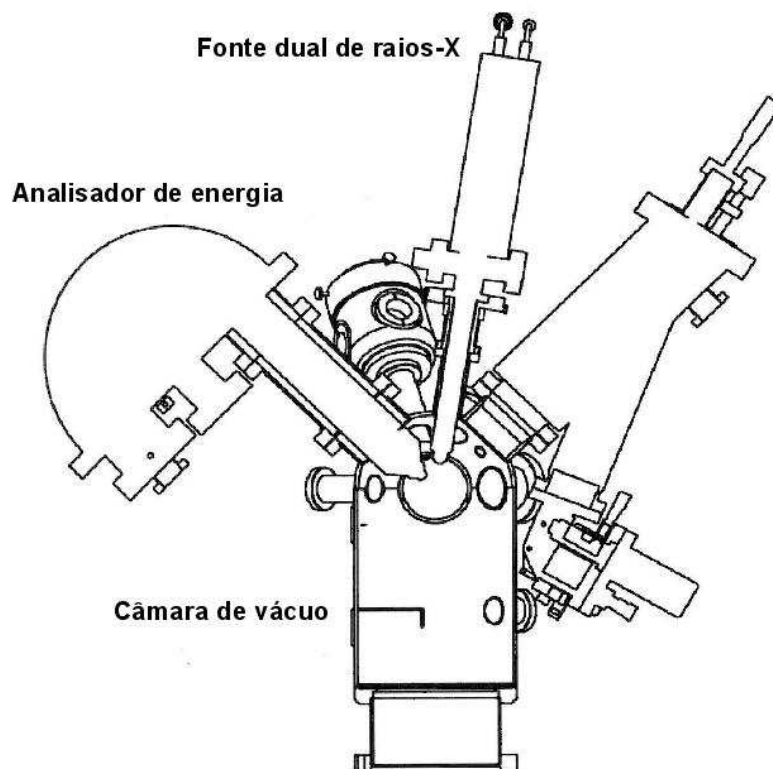


Figura 2.20: *Esquema que ilustra a aparelhagem do XPS. Nele temos a fonte de raios-X que são direcionados para a amostra e a câmara de análise de energia; todo este sistema é mantido em vácuo[63].*

Basicamente o sistema do XPS é composto de uma câmara de ultra-alto vácuo, uma fonte de raios-X, um canhão de íons, um manipulador de amostras, um espectrômetro, um detector de elétrons e um computador para aquisição e tratamento de dados. A câmara de ultra-alto vácuo é necessária pois elimina moléculas residuais de gases presentes na superfície da amostra que poderiam causar a colisão dos fotoelétrons emitidos da amostra, interferindo assim nas medidas. A fonte de raios-X do XPS gera fótons de raios-X de baixa energia produzido a partir de um ânodo de alumínio ou magnésio, com energias de 0 a 1200 eV para o alumínio e 0 a 1400 eV para o magnésio.

# Capítulo 3

## Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos com o desenvolvimento da técnica de orientação e transferência de filmes poliméricos e em seguida serão apresentadas as medidas do espectro dinâmico e das curvas características  $J \times V$  dos dispositivos fotovoltaicos. A seqüência dos resultados obtidos e discutidos será, em primeiro lugar, dos resultados obtidos no desenvolvimento da técnica de orientação e transferência da camada ativa dos dispositivos, bem como medidas de absorção de luz polarizada; em seguida serão apresentados os resultados das técnicas de AFM e XPS. Após serão apresentados os resultados para os dispositivos que possuem camada ativa feita apenas com o polímero P3OT, na seqüência os resultados para os dispositivos que possuem como camada ativa a mistura de P3HT e moléculas de  $C_{60}$ , feitos através das duas rotas de preparo conhecidas como I e II. Na confecção de tais dispositivos empregou-se a técnica de orientação e transferência descrita anteriormente.

### 3.1 Resultados do método

O método de orientação e transferência constitui-se uma possibilidade para confecção de camadas ativas em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Tal técnica, descrita no capítulo anterior, necessitou de muito trabalho e modificações até chegar em seu estágio de aplicação para a fabricação de células fotossensíveis. O início do desenvolvimento da técnica se deu com a escolha da forma de ordenamento do filme polimérico, optando-se pelo estiramento mecânico que pode dar uma melhor grau de ordenamento das cadeias poliméricas e a reprodutibilidade em todos os estiramentos.

Para tanto foi desenvolvido um aparato que fizesse o estiramento mecânico, aparato este ilustrado na figura 3.1.

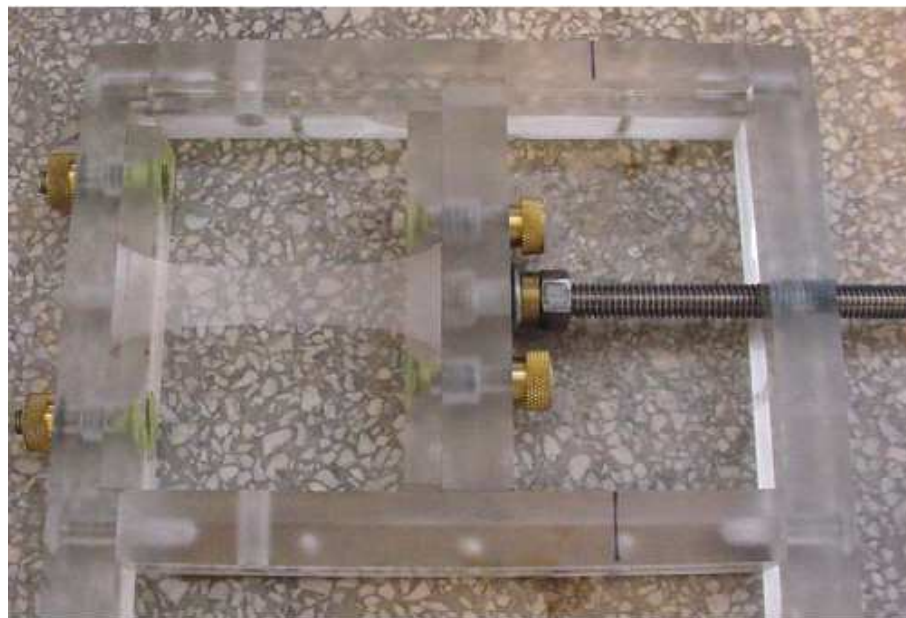


Figura 3.1: *Aparato utilizado para o estiramento do substrato plástico.*

Após fazer a escolha do processo de ordenamento das cadeias poliméricas verificou-se a necessidade de um substrato que sustentasse o filme polimérico para o ordenamento e também fosse extensível, sendo escolhido um material que apresenta a propriedade mecânica desejada e a mantenha mesmo após ter entrado em contato com solventes orgânicos. Para tanto procedeu-se com o seguinte teste para a escolha do substrato para ordenamento: foram selecionados 6 plásticos de procedência conhecida<sup>1</sup>, tais como utilizados na embalagem de alimentos ou ainda plásticos adquiridos em papelarias, sobre os quais depositou-se uma certa quantidade de solventes orgânicos e observou-se seu comportamento. Através de estiramento mecânico como ilustrado na figura 2.4 foram testadas suas propriedades mecânicas a fim de verificar se permaneciam inalteradas após o solvente orgânico ter evaporado. Dos 6 plásticos testados apenas 1 manteve suas propriedades mecânicas após ter entrado em contato direto com os solventes orgânicos, ou seja, manteve sua flexibilidade, sendo que os outros sofreram degradação e apresentavam baixa resistência quando estirados. Os solventes orgânicos utilizados foram clorofórmio, tolueno, xilol e diclorobenzeno.

<sup>1</sup>Por se tratarem de plásticos industriais sua estrutura química não é divulgada.

Feita a escolha do substrato fez-se um teste depositando uma quantidade de solução polimérica sobre o substrato plástico a fim de verificar se o comportamento anterior do plástico era mantido e, como esperado, o plástico manteve suas propriedades. Em seguida passou-se para a fase de transferência, também descrita no capítulo anterior e ilustrado na figura 2.5. O objetivo da transferência é passar o filme polimérico, formado com a evaporação do solvente da solução; o substrato plástico para o substrato final, ou seja, a finalidade do substrato plástico é apenas promover a orientação do filme polimérico através de seu estiramento. As primeiras transferências ocorreram apenas com pressão mecânica sobre o lado oposto do substrato plástico que contém o filme polimérico em temperatura ambiente. Esta etapa mostrou-se ineficaz pois o filme polimérico não era totalmente transferido. Para facilitar a transferência (figura 2.5) aplicou-se um aumento de temperatura. Para se chegar na temperatura ideal de  $\sim 60^{\circ}\text{C}$  foram testadas várias temperaturas; aplicando-se temperaturas superiores a  $60^{\circ}\text{C}$  ocorre degradação e rompimento do substrato plástico<sup>2</sup>.

Mesmo com o aumento de temperatura o processo de transferência mostrou-se não totalmente satisfatório, pois nem todo o filme polimérico era transferido com a pressão mecânica, fazendo com que o filme apresentasse descontinuidades. Para contornar mais essa dificuldade recorreu-se a submeter o substrato plástico a um tratamento químico para que no momento da transferência o filme polimérico se desprenda do substrato plástico e seja transferido sem apresentar descontinuidades. Este tratamento é conhecido como silanização[62], e foi utilizado nos substratos plásticos antes da deposição do polímero em solução. A figura 3.2 traz uma ilustração do (3-Mercaptopropil)trimetoxisilano que é utilizado no processo de silanização do substrato plástico. Após desse tratamento químico, silanização, a solução é depositada pelo método de *casting*, e após a secagem do solvente se dá o processo de orientação. Em seguida é realizado o processo de transferência, por pressão mecânica e aumento de temperatura. Após esse procedimento verificou-se que a transferência do filme polimérico ocorre mais facilmente e o filme se desprende por inteiro do substrato plástico.

Com o processo de ordenamento e transferência em um estágio satisfatório, verificou-se a diferença de absorção de luz polarizada para incidência da mesma em duas direções preferenciais, em relação ao filme polimérico, feito por meio de medi-

---

<sup>2</sup>O plástico apresenta esse comportamento mesmo antes de entrar em contato com os solventes orgânicos.

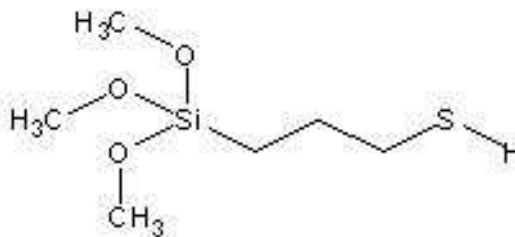


Figura 3.2: Molécula utilizada no processo de silanização do substrato plástico.

das de transmitância. Essa medida consiste em incidir luz monocromática polarizada através de uma lâmina de vidro limpa, sobre a qual foram transferidos filmes poliméricos de P3OT orientados seguindo a técnica previamente desenvolvida. Através de um fotodetector de silício mediu-se a intensidade de luz transmitida pelo substrato de vidro que continha os filmes poliméricos orientados. Nesse caso, a fim de verificar o ordenamento do filme polimérico, a medida de transmitância deve ser realizada em duas etapas. A primeira etapa consiste em incidir luz polarizada de maneira paralela,  $E||$ , sobre o filme polimérico orientado, ou seja, a direção de polarização da luz incidente deve estar paralela à orientação do filme de P3OT transferido. Para a segunda etapa rotacionou-se a amostra de um ângulo de  $90^\circ$  em relação a sua posição anterior fazendo assim com que a luz que incidiu sobre a amostra seja perpendicular,  $E\perp$ , em relação a primeira etapa da medida, ou seja, a direção de polarização da luz nessa segunda etapa de medida está perpendicular à orientação da camada orgânica transferida.

Com a transmitância é possível calcular as curvas da absorbância que indicam o quanto de luz polarizada foi absorvida pelo filme polimérico. Para tanto utilizou-se a equação 3.1, onde  $Trans$  são os valores da transmitância medidos e  $Abs$  os valores calculados para a absorbância. A figura 3.3 mostra as curvas para os valores calculados de absorbância.

$$Abs = \log \left( \frac{1}{Trans} \right) \quad (3.1)$$

Com esta figura podemos ver que a maior absorção da luz polarizada ocorre quando esta é paralela à direção de orientação do filme polimérico transferido, enquanto que, quando a orientação entre a direção de polarização e a orientação da

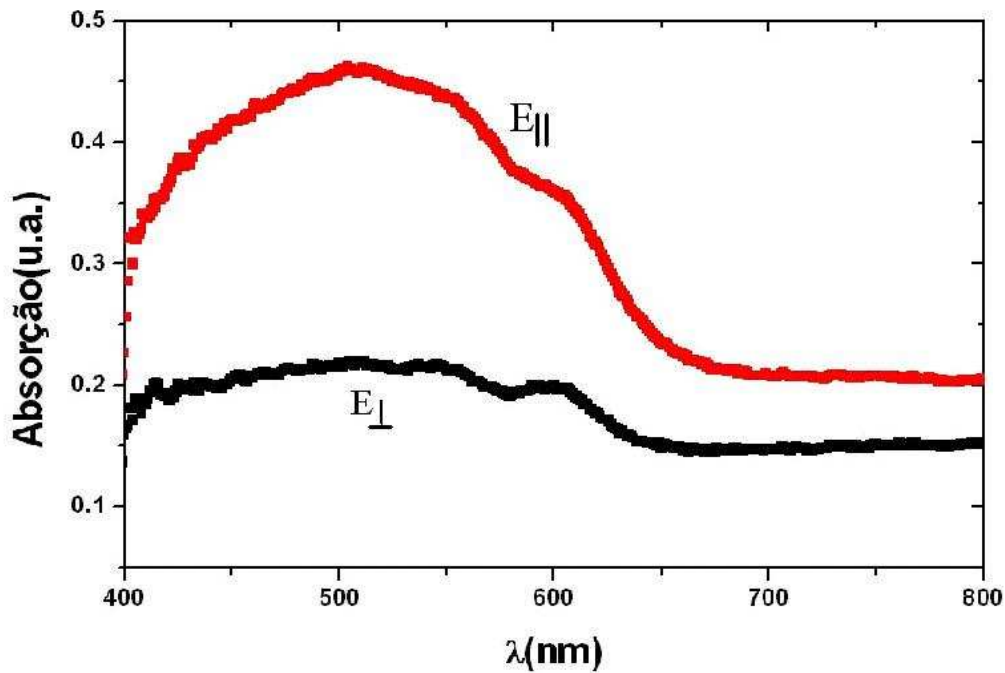


Figura 3.3: Gráficos da absorção de filmes de P3OT para dois casos de orientação, paralelo,  $E_{||}$  e perpendicular,  $E_{\perp}$ .

camada orgânica é perpendicular, a absorção é bem menor, sendo que este resultado está de acordo com a literatura[65]. A maior absorção de luz ocorre ao longo das cadeias poliméricas e, apesar de haver absorção transversal nas cadeias, ela é bem menor, como se pode ver pela figura 3.3. Apesar dessa medida mostrar que existe ordenamento no filme polimérico, o espectro de absorção do material orientado e transferido permanece o mesmo, ou seja, o valor de *gap* não muda com o fato de que a camada orgânica esteja orientada.

Após todo o processo de desenvolvimento da técnica de orientação e transferência chegou-se a uma técnica satisfatória que pode ser empregada para a confecção de camadas ativas em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. A morfologia do filme orientado e transferido para o substrato de vidro foi estudado com o microscópio de força atômica. A figura 3.4 traz uma imagem desta técnica de um filme polimérico orientado e transferido sobre uma lâmina de vidro.

Através da imagem do AFM vemos que o filme apresenta uma certa orientação, fato este que também ajuda a confirmar que a técnica desenvolvida neste trabalho promove uma ordenação do filme polimérico, e ainda, a possibilidade de



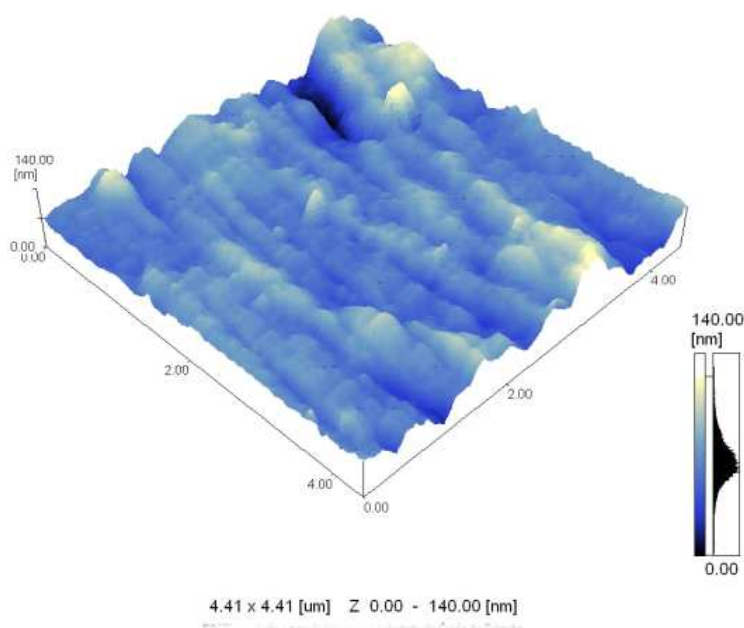


Figura 3.4: *Imagem obtida do AFM em modo dinâmico para um filme polimérico sobre uma lâmina de vidro.*

transferência do filme ordenado para outros substratos aponta para a possibilidade de utilização desta técnica para a confecção de camadas ativas em dispositivos optoeletrônicos orgânicos.

Com o intuito de se obter uma melhor caracterização do método de orientação e transferência empregou-se a técnica XPS descrita anteriormente para verificar se a camada de silano, oriunda do tratamento químico, permanece sobre o substrato plástico ou se ela também é transferida com a camada polimérica. A figura 3.5 mostra os resultados obtidos, com a técnica de XPS, para um filme de P3HT orientado e transferido para uma lâmina de vidro de 1 cm x 1 cm.

Com este gráfico vemos que os elementos presentes na amostra são silício, enxofre, carbono, oxigênio e sódio. E, a partir desse resultado, não pudemos ainda confirmar se a camada orgânica de silano esta presente no filme polimérico ou não, fato este que será elucidado pela análise separada de cada pico presente na figura 3.5.

Somente a presença do silício, enxofre e oxigênio nas medidas de XPS

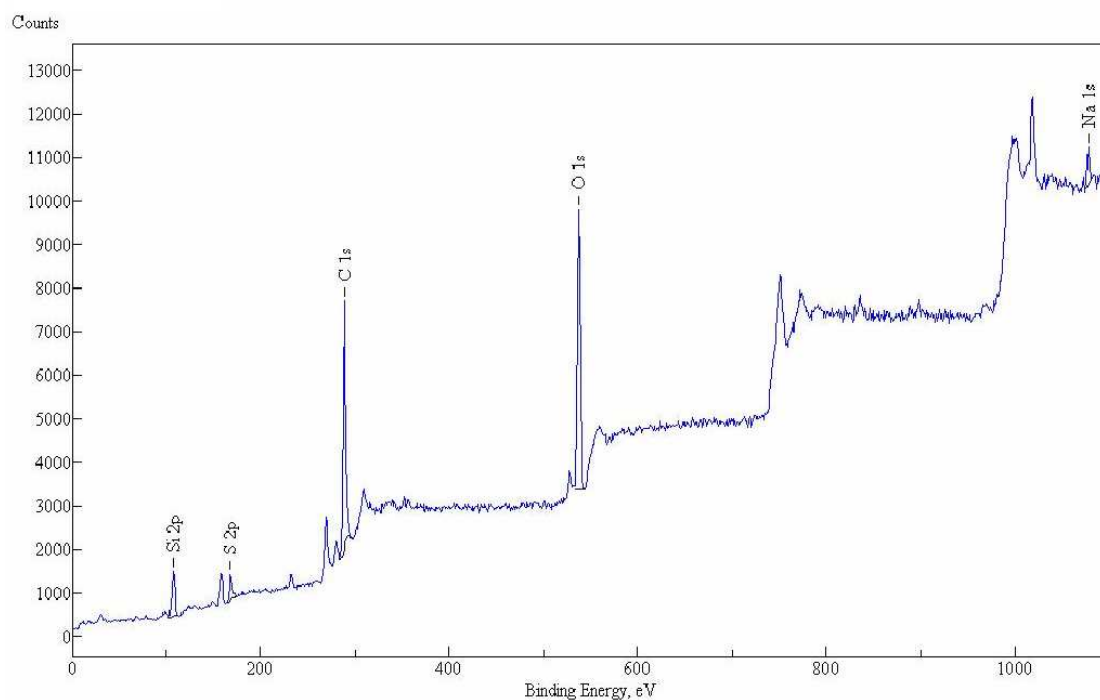


Figura 3.5: Gráfico oriundo das medidas de XPS para uma amostra de P3HT sobre vidro. Neste gráfico temos a presença de silício, enxofre, carbono, oxigênio e sódio.

não é um indício suficiente para assegurar a presença ou não da camada orgânica, pois este silício e o oxigênio podem ser constituintes do vidro sobre o qual o filme polimérico foi transferido, e o enxofre também está presente no P3HT. A figura 3.6 mostra o pico isoladamente para o caso do silício.

Esta curva para o silício pode ser deconvoluída em termos de outras duas curvas como está ilustrado na figura 3.6; estas curvas indicam dois tipos de ligações químicas feitas pelo silício. Na curva A temos um valor máximo de energia de 102,11 eV e na curva B temos um máximo de 103,36 eV. Estes valores máximos estão associados a ligação química feita pelo silício; para tanto, na figura 3.7 estão ilustrados as energias correlacionadas aos tipos de ligação feitas pelo silício.

Com esta correlação[63] vemos que os valores de energia de ligação para o silício são distintos e referem-se a grupos diferentes, ou seja, a curva A está relacionada aos silanos e a curva B está relacionada à sílica, que é o principal constituinte do vidro. Temos a presença de dois tipos de ligações químicas feitas pelo silício, uma delas se relaciona ao vidro e a outra se relaciona ao tratamento químico feito

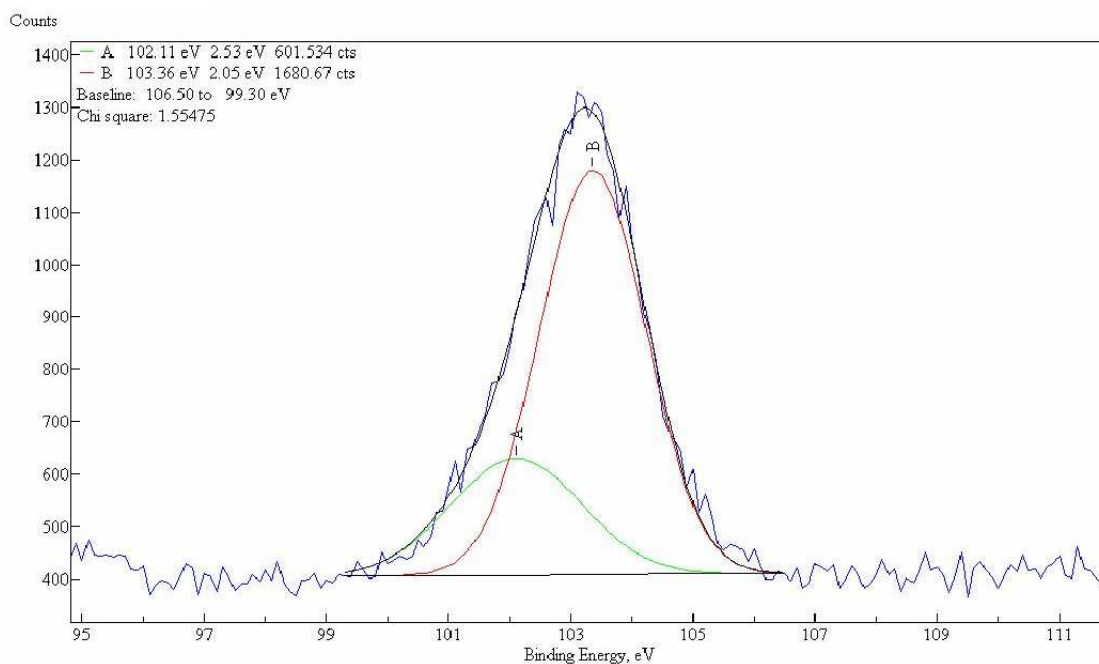


Figura 3.6: Deconvolução para o caso do silício em duas curvas que são correlacionadas com ligações químicas, feitas pelo silício.

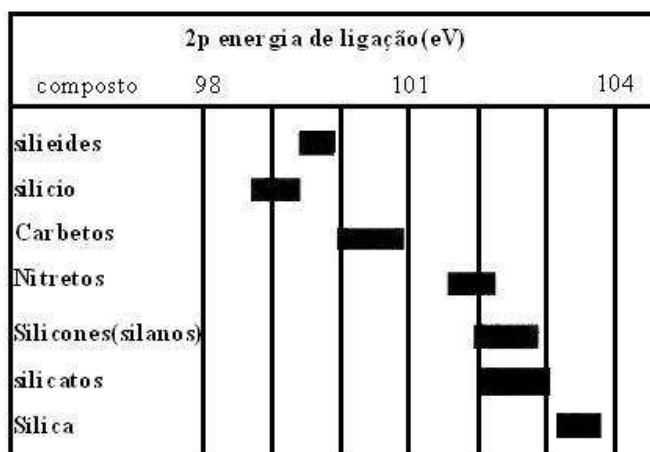


Figura 3.7: Correlação entre as energias de ligação para o silício e as ligações químicas que ele faz[63].

no substrato plástico.

Em seguida analisamos o caso do enxofre, que apresenta uma curva que

pode claramente ser deconvolvida em outras duas, figura 3.8. Esta nítida separação indica que o enxofre encontrado na amostra faz duas ligações químicas distintas estando uma delas relacionada a cadeia polimérica, e a outra relacionada com a molécula de silano.

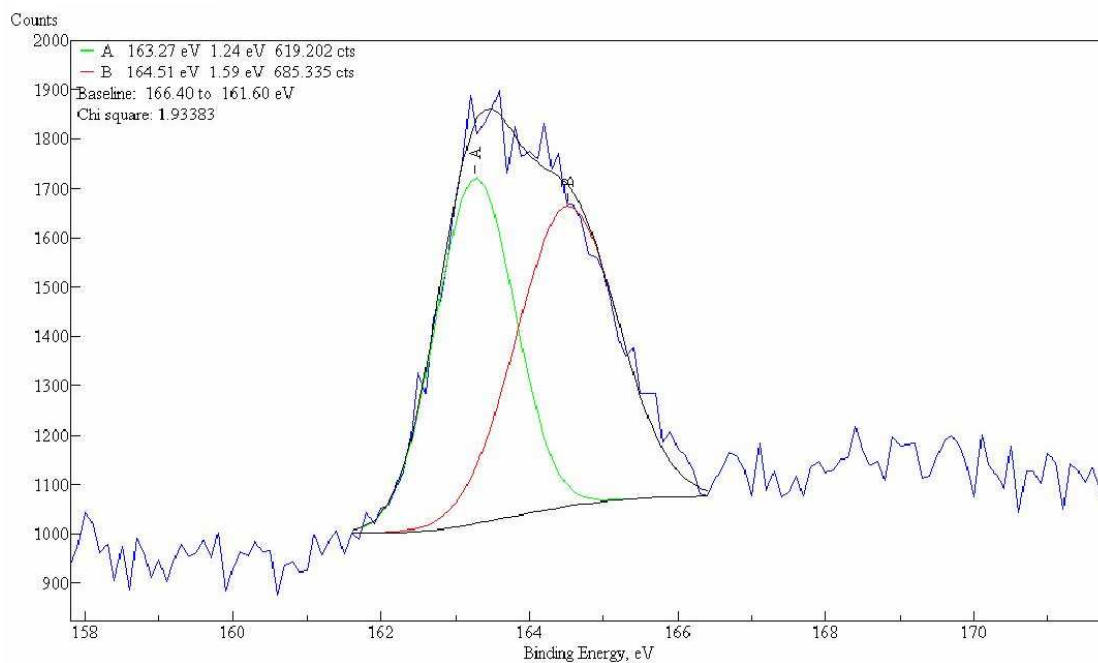


Figura 3.8: Deconvolução para o caso do enxofre em duas curvas que são correlacionadas com ligações químicas, feitas pelo enxofre.

Para o enxofre a distinção entre as duas curvas é mais acentuada do que para o caso do silício. Para a curva A temos um máximo valor de energia de 163,27 eV e para a curva B temos 164,51 eV que também, como no caso do silício, estão relacionadas a ligações químicas diferentes, que estão representadas na figura 3.9.

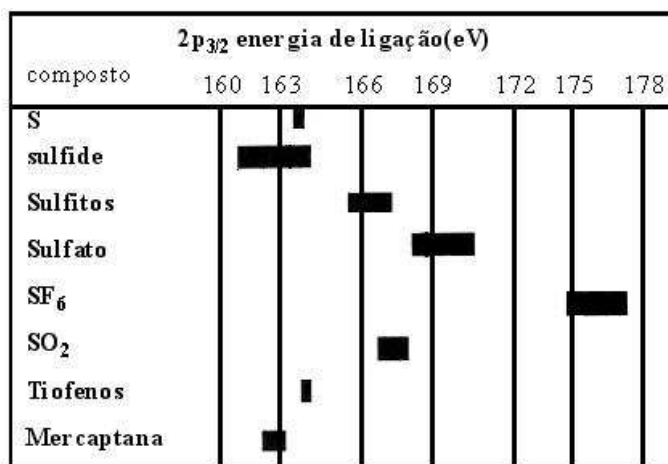


Figura 3.9: Correlação entre as energias de ligação e as ligações químicas efetuadas pelo enxofre.

Com o auxílio das correlações[63] na figura 3.9, vemos que as curvas A e B devido a sua clara separação estão relacionadas a dois tipos de ligações químicas diferentes. Uma para o enxofre e outra para os tiofenos, indicativo que parte do enxofre presente está relacionado aos silanos e a outra parte com certeza é integrante do filme polimérico.

A seguir é mostrado a curva isolada para o oxigênio (figura 3.10). Foram feitas as mesmas análises realizadas para o silício e para o enxofre a fim de se ter uma maior completude na análise dos constituintes do filme polimérico orientado e transferido.

Novamente podemos descrever a curva característica do oxigênio presente no gráfico do XPS em termos de duas outras curvas, que também estão relacionadas a ligações químicas diferentes. Para a curva A temos um máximo de energia de ligação de 532,31 eV e para a curva B temos um máximo de energia de 533,52 eV. A distinção das ligações químicas é feita comparando-se os valores das curvas A e B com os valores na tabela de energia de ligação para o oxigênio, figura 3.11.

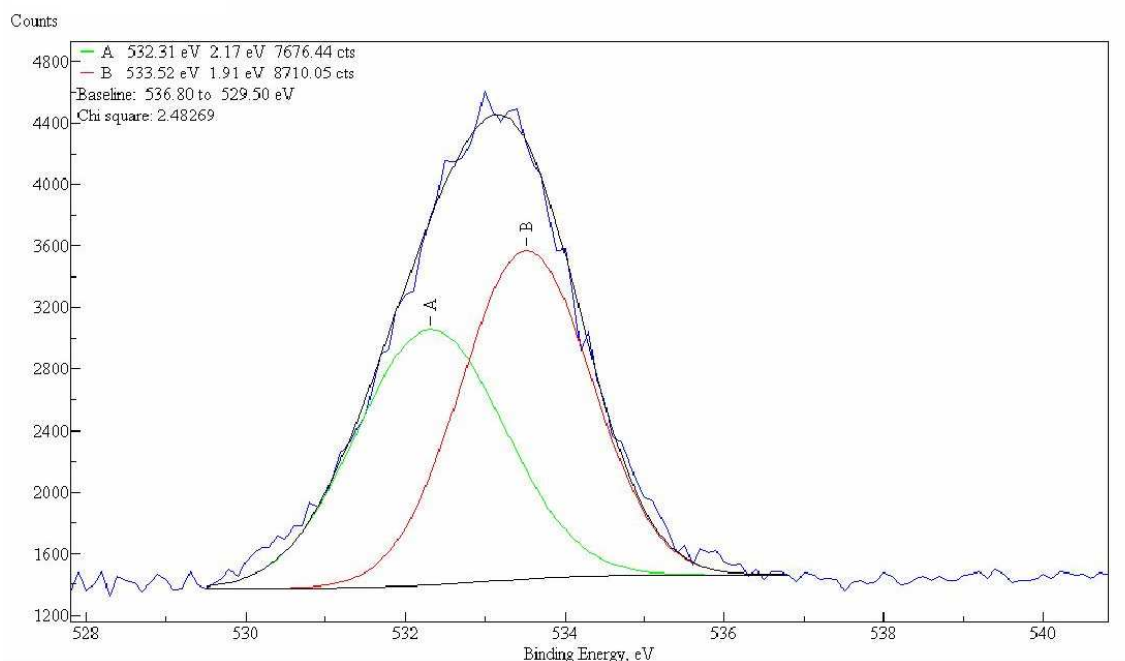


Figura 3.10: Deconvolução para o caso do oxigênio em duas curvas que são correlacionadas com as ligações químicas, feitas pelo oxigênio.

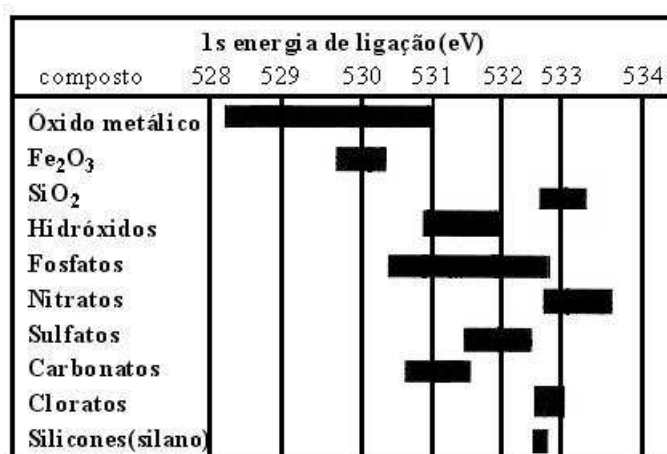


Figura 3.11: Correlações entre as energias de ligações e os tipos de ligações químicas para o oxigênio.

Com os valores presentes nesta correlação para o oxigênio[63] podemos identificar quais as ligações feitas pelo oxigênio para este caso. A curva A está

relacionada com o oxigênio presente nos silanos, que na figura 3.11 está representada como silicones. E a curva B está relacionada com o oxigênio presente no óxido de silício, também conhecido como sílica. Podemos relacionar estes resultados com aqueles obtidos para o silício, pois naquele caso temos que o silício presente na amostra também faz as mesmas ligações com o oxigênio.

E por último, será apresentada a curva para o carbono. Aqui também é feita a deconvolução desta curva em outras duas e, assim como nos casos anteriores estas duas curvas são relacionadas às ligações químicas diferentes feitas pelo carbono (figura 3.12). Para a curva A temos um valor máximo de energia de 284,49 eV e para a curva B temos um valor energético máximo de 285,74 eV. Fazendo-se a comparação com a tabela que contém os valores de energia de ligação para o carbono, figura 3.13, pode-se correlacionar estes valores de energia com as ligações químicas realizadas pelo átomo de carbono.

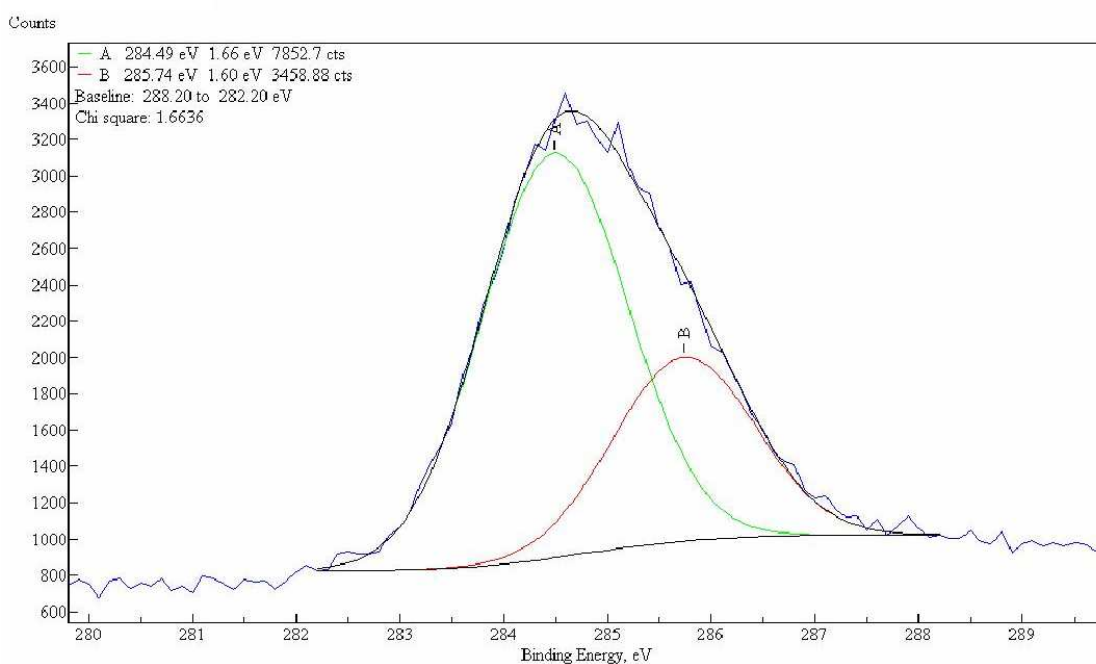


Figura 3.12: Deconvolução para o caso do carbono em duas curvas que são correlacionadas com ligações químicas, feitas pelo carbono.

Com os valores destas correlações para o carbono[63], que contém as energias de ligação vemos que a curva A está relacionada à ligação carbono-carbono, que

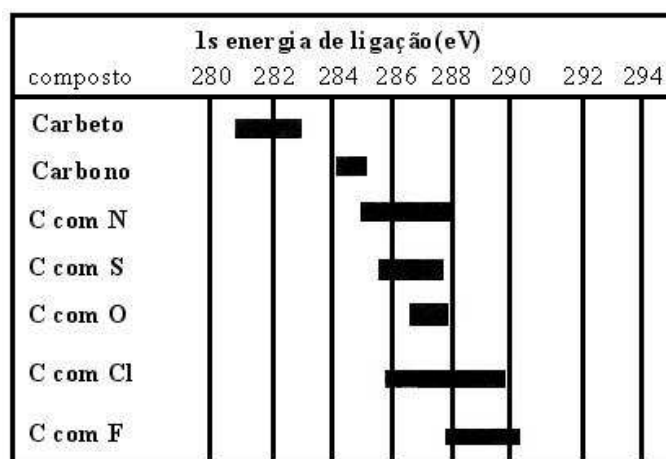


Figura 3.13: Correlações entre as energias de ligações e os tipos de ligações químicas para o carbono.

está presente tanto no polímero quanto na molécula de silano. E para a curva B temos uma ligação de carbono com o enxofre, e para este caso não pudemos diferenciar se essa ligação carbono-enxofre é aquela presente na cadeia polimérica ou se é a ligação presente na molécula de silano.

Os resultados obtidos através da técnica de XPS, apresentados para os casos do silício, enxofre e oxigênio afirmam que a camada orgânica de silano está presente na amostra analisada e conseqüentemente foi transferida com o filme polimérico de P3HT. Na próxima seção serão apresentados e discutidos os resultados de dispositivos fotodetectores fabricados com camadas ativas com polímeros orientados.

## 3.2 P3OT - Constituinte da Camada Ativa

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos das medidas de espectro dinâmico e curvas características  $J \times V$  para dispositivos que têm como camada ativa um filme polimérico de P3OT (FTO/PEDOT:PSS/P3OT/Al). As camadas ativas para estes dispositivos foram feitas com solução de P3OT dissolvido em clorofórmio e preparadas pelo método desenvolvido anteriormente, seção 3.1.

Na figura 3.14 está apresentado o cálculo do IPCE% obtido das medidas de espectro dinâmico feito para os dois casos, onde a direção de polarização da luz é paralela à direção em que está orientada a camada ativa, e perpendicular, onde a



direção de polarização da luz está perpendicular à direção de orientação da camada ativa do dispositivo.

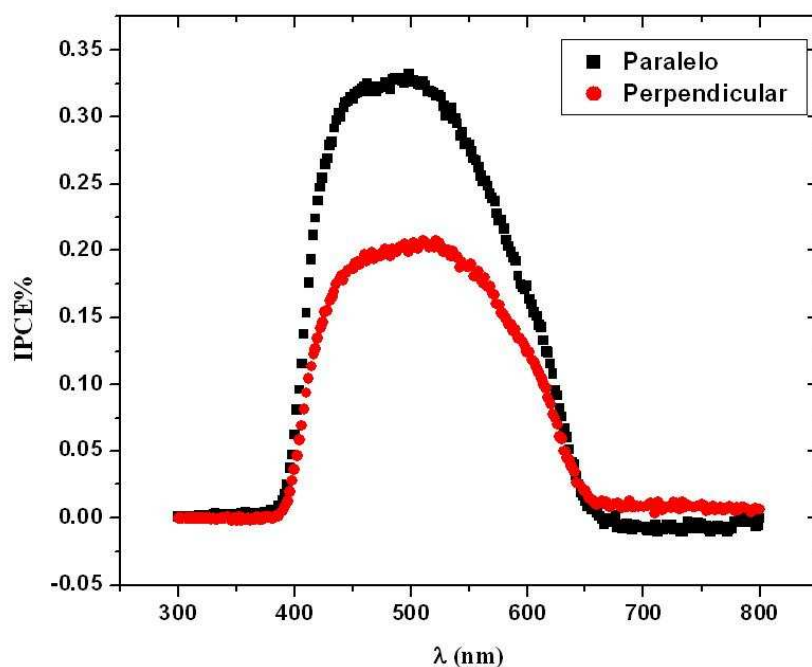


Figura 3.14: *IPCE%* para o caso paralelo, quadrados preenchidos, e para o caso perpendicular, círculos preenchidos. O dispositivo tem a estrutura FTO/PEDOT/P3OT/Al.

Da figura 3.14 observamos uma diferença para as curvas de *IPCE%*, entre os casos paralelo e perpendicular, devido as diferenças de absorção da luz polarizada pela camada ativa do dispositivo. Para o caso paralelo temos um máximo valor de 0,32% e para o caso perpendicular um valor máximo de 0,20%, estes valores de *IPCE%* foram obtidos para um  $\lambda = 490$  nm. Esta diferença se relaciona com o fato de, no caso paralelo, ocorrer uma maior absorção de luz polarizada por parte da camada ativa e, conseqüentemente, uma maior fotocorrente gerada comparada ao caso perpendicular. Esta capacidade de absorver mais luz polarizada ao longo da cadeia está ligada a propriedades anisotrópicas da cadeia, ou seja, a absorção de luz polarizada é mais pronunciada ao longo da cadeia do que transversalmente à ela. Assim podemos concluir o processo de orientação do filme polimérico mostra-se eficiente, pois há uma maior absorção de luz na camada ativa do dispositivo para

uma orientação específica.

As propriedades elétricas da camada fotossensível do dispositivo fotovoltaico são determinadas através das medidas de corrente contra tensão, ou seja, é aplicada uma tensão entre os eletrodos da amostra e a corrente que aparece entre eles é medida com o picoamperímetro, e com a análise destes dados obtidos, determina-se as propriedades elétricas dos materiais empregados como camada ativa, nesse caso o polímero P3OT.

Como descrito no capítulo anterior, a medida de corrente contra tensão é realizada em três etapas, a primeira etapa para o caso paralelo, a segunda etapa para o caso perpendicular e a terceira etapa para a ausência de iluminação. Com os valores de corrente são calculados os valores de densidade de corrente  $J$  para estes três casos. A figura 3.15 faz um comparativo entre as curvas  $J \times V$  dos três casos, paralelo, perpendicular e escuro.

Através da comparação das três curvas, figura 3.15, nota-se que o maior valor de corrente aparece para o caso paralelo, ou seja, onde existe maior absorção de luz pela camada ativa no dispositivo fotovoltaico. E para os outros dois casos, perpendicular e escuro, os valores de corrente são muito próximos, isso devido a pouca absorção luminosa, no caso perpendicular, ou nenhuma, no escuro. A fim de verificar se a dependência das curvas  $J \times V$  nesse caso é quadrática, plotou-se os valores de  $J$  contra  $V^2$ , para tanto foram utilizados os valores de  $J$  relativos a tensão reversa aplicada, dos casos paralelo e perpendicular, quando há iluminação e no escuro. Não foi possível verificar a dependência de  $J$  por  $d^3$  pois as amostras são encapsuladas, procedimento este que protege os contatos de alumínio contra a oxidação<sup>3</sup>. No atual desenvolvimento do método não se obteve tempo suficiente para investigar as propriedades de transporte em tais amostras.

Na figura 3.16 temos  $J \times V^2$ . Os dados utilizados dos três casos, paralelo, perpendicular e escuro, para plotar esta curva foram retirados da figura 3.15 do terceiro quadrante.

---

<sup>3</sup>O encapsulamento consiste em depositar resina sobre parte dos contatos então sobre esta resina e colocada uma lâmina de vidro que é pressionada, para retirada de ar.

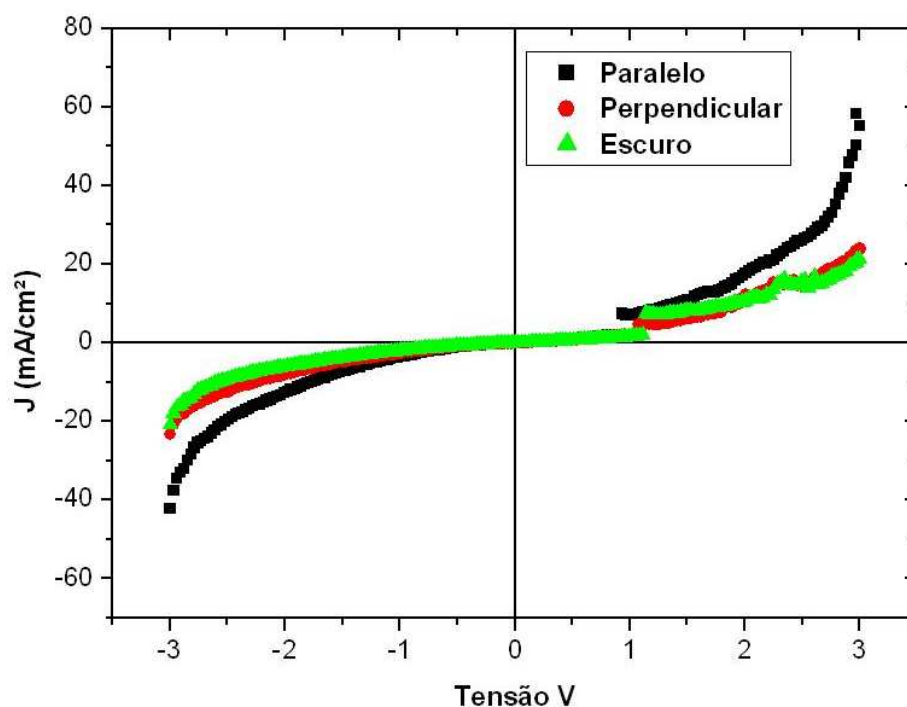


Figura 3.15: Curva  $J$  versus  $V$  comparativo entre os dois casos sob iluminação de luz polarizada paralela e perpendicularmente à orientação do polímero e no escuro. A estrutura do dispositivo FTO/PEDOT/P3OT/Al.

A partir dela vemos uma dependência linear de  $J$  contra  $V^2$ ; os valores negativos de  $J$  são devidos a esta curva ser obtida da tensão reversa aplicada na amostra.

A seguir as mesmas medidas foram efetuadas para dispositivos cujas camadas ativas são uma mistura de polímero P3HT e moléculas  $C_{60}$ .

### 3.3 P3HT e moléculas de Fulerenos $C_{60}$

No caso em que a camada ativa dos dispositivos é feito com a mistura de P3HT e  $C_{60}$  foram analisados dispositivos confeccionados pelas duas rotas de preparo, I que utiliza apenas diclorobenzeno como solvente para o P3HT e  $C_{60}$ , e II que utiliza clorofórmio e diclorobenzeno como solventes para o P3HT e o  $C_{60}$ , respectivamente.

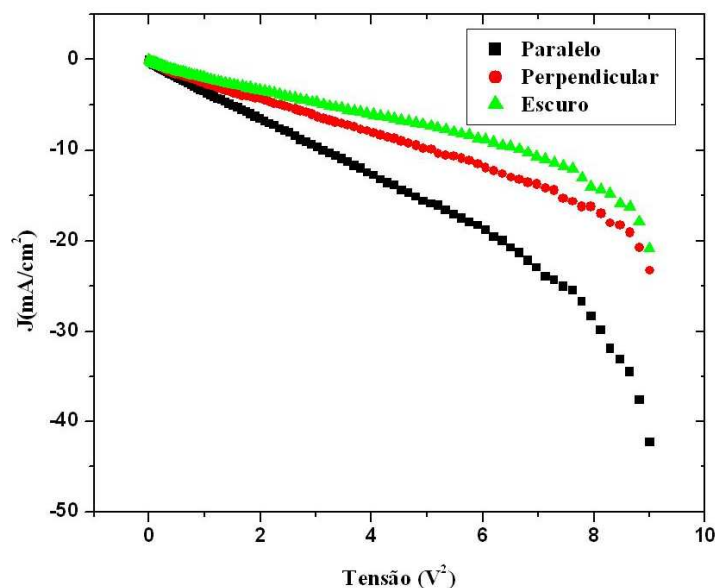


Figura 3.16: Curva da tensão reversa aplicada  $J \times V^2$ . A estrutura do dispositivo FTO/PEDOT/P3OT/Al.

A caracterização destes dispositivos se deu através do espectro dinâmico e das curvas  $J \times V$ . Também são realizadas medidas de  $J \times V$  para a ausência de luz polarizada incidindo sobre a camada ativa dos dispositivos a fim de avaliar seu comportamento no escuro.

Com a fotocorrente obtida através do espectro dinâmico, efetua-se o cálculo do IPCE%, para determinar a eficiência quântica externa dos dispositivos. A figura 3.17 mostra as curvas de IPCE% obtidas através das curvas de fotocorrente com a ajuda da equação 1.10.

Assim como esperado e também como está na literatura, a adição de moléculas de  $C_{60}$  ao polímero P3HT aumentou o valor da eficiência quântica externa dos dispositivos, IPCE%, havendo uma maior absorção de luz polarizada pela camada ativa e também uma melhora na fotocondutividade do material polimérico para os eletrodos[66]. Para o caso paralelo, assim como no caso onde a camada ativa era apenas de P3OT, há uma maior absorção e conseqüentemente uma maior fotocorrente, fato este que está refletido no valor do IPCE%. Associado a isso temos a presença de moléculas de  $C_{60}$  que melhoram a absorção, facilitam o transporte de

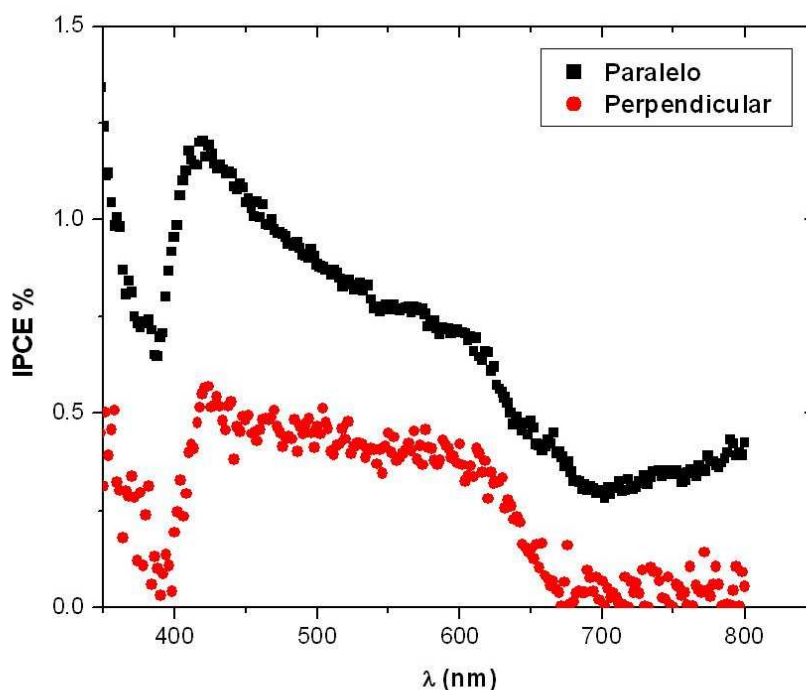


Figura 3.17: *IPCE%* calculado através do espectro dinâmico para os casos paralelo, quadrados preenchidos, e para o caso perpendicular, círculos preenchidos. A estrutura do dispositivo é FTO/PEDOT/P3HT: $C_{60}$ /Al. Rota I.

cargas e justificam o valor de *IPCE%* para este caso paralelo ser de 1,20%. Para o caso perpendicular, onde também temos uma menor absorção de luz polarizada pelas cadeias poliméricas, o valor do *IPCE%* é de 0,57%; estes valores de *IPCE%* ocorrem para um  $\lambda = 422$  nm. Os valores de *IPCE%* obtidos para os casos paralelo e perpendicular, quando a camada ativa polimérica é uma mistura de P3HT e  $C_{60}$ , são maiores do que aqueles obtidos para os dispositivos cujas camadas ativas são constituídas apenas de P3OT.

As características elétricas do dispositivo são apresentadas em duas medidas de corrente *versus* tensão sob iluminação e uma na ausência dessa. As medidas sob iluminação consistem em submeter a amostra sobre incidência luminosa polarizada, com um comprimento de onda específico. Nesse caso, o comprimento de onda é o máximo da absorção para o polímero,  $\lambda = 550$  nm para o P3HT. Então é aplicada uma tensão na camada ativa e mede-se a corrente que nela aparece, efetua-se a razão

dos valores de corrente pela área ativa dos dispositivos e através disso obtém-se as curvas características  $J \times V$  para os dispositivos. Os três casos de orientação da amostra em relação a direção de polarização da luz, paralelo, perpendicular e escuro, são apresentados na figura 3.18.

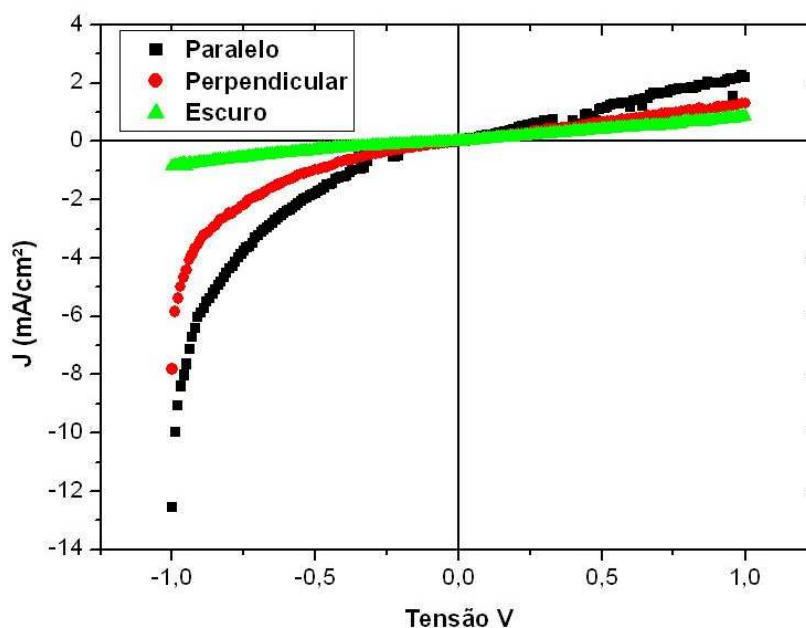


Figura 3.18: Curva  $J$  versus  $V$  comparativo entre os casos paralelo, perpendicular e escuro. A estrutura do dispositivo é FTO/PEDOT/P3HT e  $C_{60}/Al$ , via rota de preparação I.

Fazendo-se a comparação das curvas de  $J \times V$  para os três casos, figura 3.18, nota-se que o maior valor de corrente aparece para o caso paralelo, ou seja, onde existe maior absorção de luz pela camada ativa no dispositivo fotovoltaico. E para os outros dois casos, perpendicular e escuro, os valores de corrente são muito próximos, isso devido a pouca absorção luminosa, no caso perpendicular, ou a inexistência da absorção, no escuro. Comparando-se estes valores com os valores de densidade de corrente ( $J$ ), com aqueles encontrados na seção anterior, vemos que estes valores são menores. Isso pode ser devido a variações na espessura da camada ativa ou no tamanho da área ativa, que pode ser maior.

Para o caso em que a solução que será usada na fabricação da camada

ativa segue a rota de preparação II, foram realizadas as mesmas medidas do espectro dinâmico e  $J \times V$ , a fim de comparar as mesmas características observadas no caso em que a camada ativa segue a rota de preparação I. E assim ter um comparativo entre as medidas das duas rotas de preparo, I e II. A figura 3.19 mostra o resultado para a medida de fotocorrente do espectro dinâmico de amostras feitas com camadas ativas que seguem a rota II, utilizando como solventes diclorobenzeno e clorofórmio.

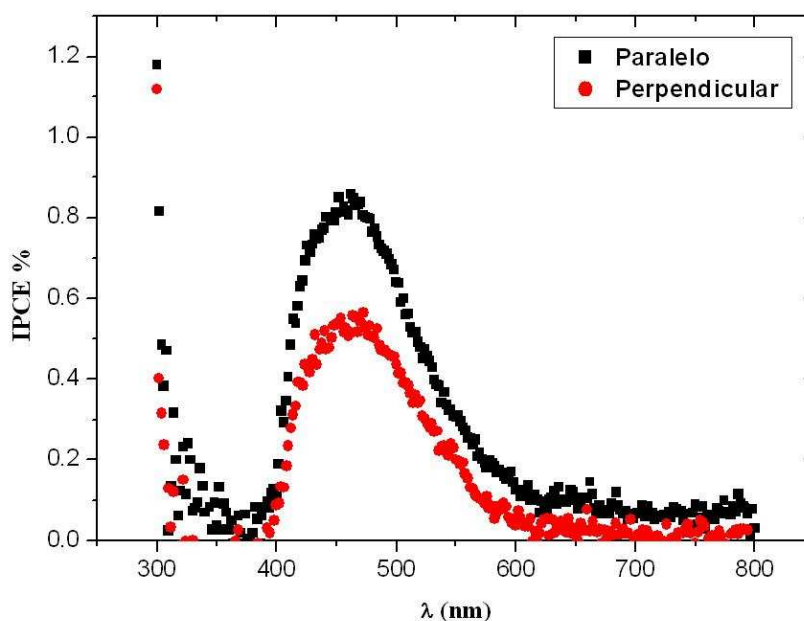


Figura 3.19:  $IPCE\%$  calculado com base nas curvas de fotocorrente versus comprimento de onda para os casos em que a direção de polarização da luz é paralela e posteriormente perpendicular à direção de orientação da camada ativa do dispositivo. A estrutura do dispositivo  $FTO/PEDOT/P3HT:C60/Al$ . Rota II.

Podemos constatar que, quando a orientação da camada fotossensível é paralela à direção de polarização da luz, temos uma maior fotocorrente do que quando a camada fotossensível está perpendicular à direção de polarização da luz, o que reflete no cálculo do  $IPCE\%$ , com resultado apresentado na figura 3.19.

Mais uma vez o cálculo do  $IPCE\%$  mostra que o ordenamento da camada ativa das células fotovoltaicas tem influência no processo de absorção de luz, fato este que está presente nos resultados de fotocorrente obtido pela medida do espectro dinâmico. Os valores máximos encontrados na figura 3.19 para o  $IPCE\%$  são 0,85%

para o caso paralelo e 0,55% para o caso perpendicular; para estes valores de IPCE% temos  $\lambda = 458$  nm. Estes valores, de IPCE% são menores do que no caso anterior, onde havia apenas um solvente empregado no processo de preparação da solução, mas mesmo assim os valores obtidos seguindo a rota de preparo II são maiores do que aqueles encontrados para o caso em que não foi empregado  $C_{60}$  na camada ativa, apenas empregando P3OT. Estas diferenças nos valores de IPCE% entre o caso onde a camada ativa não possui  $C_{60}$ , camada feita apenas com P3OT, e o caso onde temos  $C_{60}$  presente na camada ativa, P3HT seguindo as duas rotas de preparo, podem ser devidas a mudanças em suas morfologias causando assim mudanças no comportamento ótico e elétrico da camada ativa.

A adição de moléculas de  $C_{60}$  ao polímero mostrou um aumento da absorção de luz pela camada ativa dos dispositivos, fato este que está mostrado anteriormente nos valores de IPCE%, ou ainda a adição de  $C_{60}$  pode também melhorar a eficiência das dissociações de éxcitons. Para o primeiro caso, onde temos apenas P3OT, temos uma maior absorção de luz ao longo das cadeias poliméricas do que transversalmente a elas, fato este que está subentendido pelas curvas do IPCE%. Esse comportamento também é percebido para o caso em que a camada ativa é formada por P3HT e  $C_{60}$  para as duas rotas de preparação, com valores menores de IPCE% para a rota de preparo II.

A seguir serão apresentados os resultados de corrente *versus* tensão para as amostras cujas camadas ativas foram feitas seguindo a rota de preparação II, a fim de que sejam feitas comparações com os resultados obtidos para aqueles dispositivos com camadas ativas que seguem a rota de preparo I.

A figura 3.20 mostra, assim como anteriormente, um comparativo entre os três casos, paralelo, perpendicular e escuro, das medidas de J x V dos dispositivos fotossensíveis. Através destas, curvas percebemos que os valores de densidade de corrente (J), para os casos paralelo e perpendicular, comparados com o escuro são maiores. Diferente do que acontece no quando se segue a rota de preparo I.

Comparando os dispositivos onde a camada ativa é constituída apenas de material orgânico, orientado, temos maiores valores de densidade de corrente (J), do que para o caso dos dispositivos constituídos com camada orgânica orientada e com  $C_{60}$ , figuras 3.15, 3.18 e 3.20. Essas diferenças nos valores podem estar relacionadas a morfologia das camadas ativas, pois foram utilizados diferentes solventes no preparo das soluções poliméricas. Para o caso do P3OT utilizou-se clorofórmio pois



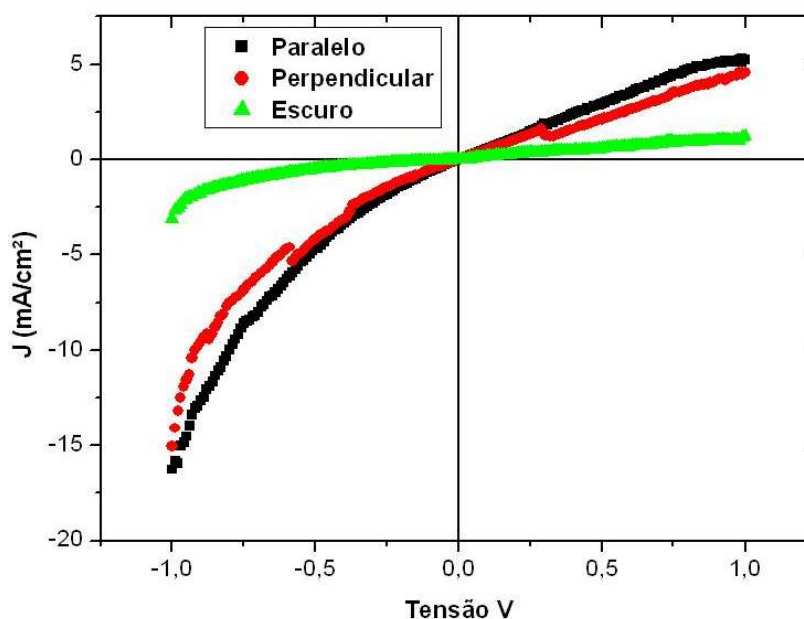


Figura 3.20: Curva  $J$  versus  $V$  comparativo entre os casos paralelo, perpendicular e escuro. A estrutura do dispositivo é FTO/PEDOT/P3HT e  $C_{60}/Al$ , via rota de preparação II.

o polímero solubiliza melhor com este solvente, já para o caso do P3HT junto com  $C_{60}$  foram utilizadas duas rotas de preparo das soluções, a rota I que utilizou apenas um solvente, diclorobenzeno, que não solubiliza tão bem o polímero podendo afetar suas propriedades de transporte, mas que é necessário para solubilizar o  $C_{60}$ . A rota de preparo II seria uma alternativa a esse problema, pois, combina dois solventes clorofórmio e diclorobenzeno, para o P3HT e o  $C_{60}$  respectivamente. Porém pelos resultados apresentados, para a rota II, temos uma diminuição para a densidade de corrente, isso pode estar associando ao fato de os solventes empregados na rota II não se misturarem, sendo esta uma possível causa para os valores apresentados. Ou ainda variações no tamanho da área ativa dos dispositivos que influenciam os valores de densidade de corrente ( $J$ ).

A fim de se conhecer o comportamento elétrico através das cadeias poliméricas orientadas utilizou-se medidas de tensão *versus* corrente em um dispositivo que possui geometria planar, como exemplificado anteriormente, figuras 2.13 e 2.14, onde foi aplicada uma tensão de 10 V sobre os eletrodos, separados por um canal da

ordem de micrometros, com ambos os eletrodos de alumínio. A medida sem iluminação consiste apenas em aplicar-se uma tensão nos eletrodos para medição da corrente através do filme polimérico para duas orientações deste filme, paralelo e perpendicular, em relação ao canal. A figura 3.21 ilustra o comparativo entre duas medidas feitas no escuro para duas orientações diferentes do filme polimérico em relação ao canal.

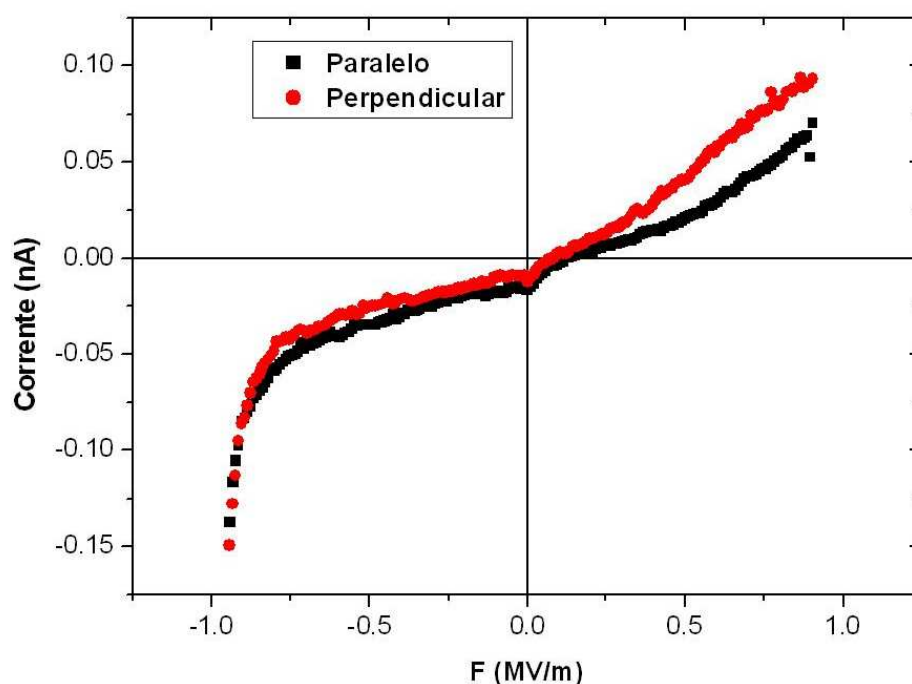


Figura 3.21: Dependência da corrente com o campo elétrico aplicado sobre os filmes poliméricos com duas orientações em relação ao canal entre os eletrodos.

Com esta figura vemos que, para o caso perpendicular, amostra I (curva com círculos preenchidos), temos um maior valor de corrente elétrica através da camada polimérica do que para o caso paralelo, amostra II (curva com os quadrados preenchidos). Estes resultados confirmam a maior mobilidade dos portadores ao longo da cadeia polimérica orientada sobre a camada ativa dos dispositivos fotovoltaicos, pois temos uma maior corrente para amostra I, onde a orientação da camada ativa está perpendicular à direção do canal entre os eletrodos, e, desta forma, as cadeias poliméricas formam uma ligação entre os contatos.

Apesar disso, a magnitude da corrente elétrica é muito pequena devido ao tamanho do canal, fato este que nos impossibilitou de fazermos medidas confiáveis de fotocorrente sob iluminação polarizada.

# Capítulo 4

## Conclusão

Neste trabalho foi apresentado um método inovador para a fabricação de dispositivos fotovoltaicos orgânicos que detectam luz, preferencialmente em uma polarização específica. Essa funcionalidade foi adquirida com a orientação das camadas poliméricas que constituem a camada ativa nos dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

No desenvolvimento do método de orientação e transferência observou-se que as melhores condições para que este ocorra são que o substrato plástico deve ser tratado quimicamente, silanizado, e o processo de transferência ocorre melhor quando o conjunto substrato de vidro e substrato plástico, em contato, estão submetidos a uma variação de temperatura, ocorrendo a transferência em torno de  $\sim 60^{\circ}C$ .

O método de orientação e transferência dos filmes poliméricos para a confecção de camadas ativas em dispositivos fotovoltaicos orgânicos mostrou-se eficaz, pois houve uma maior absorção de luz polarizada com uma dada direção preferencial. Isto se prova quando comparados os valores de IPCE% para os casos de incidência luminosa paralela e perpendicular, em relação à orientação da camada ativa. Para todos os casos de incidência paralela os valores de IPCE% são maiores do que aqueles apresentados para os casos perpendiculares, indicando assim que há uma maior absorção ao longo das cadeias poliméricas.

No caso das curvas J x V também temos resultados semelhantes àqueles apresentados nos cálculos de IPCE%, ou seja, um maior valor de densidade de corrente para os casos onde ha uma maior absorção de luz polarizada pela camada ativa.

Para o caso das medidas que utilizam dispositivos em geometria planar os valores de corrente ao longo das cadeias são maiores do que entre as cadeias,

---

mas mesmo com esses resultados não foi possível verificar o mesmo para quando há iluminação.

A adição de  $C_{60}$  com o polímero possibilitou um aumento nos valores obtidos das eficiências quânticas externas, IPCE%. Nas duas rotas de preparação para as soluções que foram utilizadas nas camadas ativas, os dispositivos que possuem a camada ativa feita através da rota de preparo I apresentam melhores resultados, pois nesse caso utilizou-se apenas um solvente, que é o melhor solvente para as moléculas de  $C_{60}$  possibilitando assim uma melhor dissolução destas no meio polimérico. Essa melhor dissolução está refletida nos resultados, mesmo que o polímero não seja tão solúvel em diclorobenzeno. Os resultados para os dispositivos que seguem a rota de preparo II mostram que a utilização de dois solventes não é eficaz, pois não há uma boa mistura entre P3HT e  $C_{60}$  causando assim diminuição nos valores de IPCE% e de J x V.

# Capítulo 5

## Apêndice A

Participação em eventos nacionais e internacionais durante os dois anos de realização do mestrado.

1. V Escola do CBPF Centro Brasileiro em Pesquisas em Física. Realizado de 5 a 16 de julho de 2004, no Rio de Janeiro, RJ.

Títulos do Trabalho Apresentado:

Autores: Fabiano Thomazi e Lucimara Stolz Roman

2. I Workshop Reman realizado de 28 a 30 de abril de 2005, em Salvador BA.

Título do Trabalho Apresentado:

Autores: Fabiano Thomazi e Lucimara Stolz Roman

3. XXVIII Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada Realizado de 10 a 14 de maio de 2005, em Santos, SP.

Título do Trabalho Apresentado: Método de Fabricação de Camadas Ativas para Fotodetectores de Luz Polarizada utilizando Polímeros Conjugados com Cadeias Orientadas.

Autores: Fabiano Thomazi e Lucimara Stolz Roman

4. IV SBPMat Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais Realizado de 16 a 19 de outubro de 2005, em Recife PE.

Título do Trabalho: Investigation of the optical and electrical properties of polarized light organic photodetector

Autores: Fabiano Thomazi e Lucimara Stolz Roman

# Bibliografia

- [1] S. V. Canevarolo Jr. *Ciência de Polímeros*(Artliber, 2002).
- [2] C.K. Chiang, C.R. Finche, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Lois, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
- [3] I. A. Campbell *Introduction to Synthetic Polymers* (Oxford Press, 1994).
- [4] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar and P. Srivastava *Science* **265**, 1684 (1994).
- [5] Y. Yang and A. J. Heeger *Nature* **372**, 344 (1994).
- [6] Z. Bao, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger *Appl. Phys. Lett.* **69**, 4108 (1996).
- [7] D. F. Barbe, C. R. Westgate, *J. Chem. Solids* **31**, 2679 (1970).
- [8] F. Ebisawa, T. Kurokawa, S. Nara, *J. Appl Phys.* **54**, 3255 (1983).
- [9] H. Koezuka, A. Tsumara, Y. Ando, *Synth. Met.* **18**, 699 (1987).
- [10] N. Tessler, N. T. Harrison and R. H. Friend *Adv. Materials* **10**, 64 (1998).
- [11] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund and W. R. Salaneck *Nature* **397**, 121 (1991).
- [12] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. K. Lavetter, N. Colanere and A. J. Heeger *Nature* **357**, 477 (1992).
- [13] Y. Li, Y. Cao, J. Gao, D. Wang, G. Yu and A. J. Heeger *Synth. Metals* **99**, 243 (1999).
- [14] C. Qiu, H. Chen, M. Wong and H. S. Kwok *Synth. Metals* **140**, 101 (2003).
- [15] Q. Xu, J. Ouyang and Y. Yang *Appl. Phys. Lett.* **83**, 23 (2003).

- [16] N. Tessler, G. J. Denton, R. H. Friend *Nature* **382**, 695 (1996).
- [17] F. Hide, M. D. Garcia, B. Schwartz, M. Anderson, P. Qibing and A. J. Heeger *Science* **273**, 1833 (1996).
- [18] R. M. Q. Mello, E. C. Azevedo, A. Menegazzi, M. Aguiar, L. Akcelrud e I. A. Hümmelgen *Macromol. Mater Eng.* **287**, 466 (2002).
- [19] L. P. Ma, W. J. Yang, Z. Q. Xue, S. J. Pang, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 850 (1998).
- [20] G. Yu, A. J. Heeger *J. Appl. Phys.* **78**, 4510 (1995).
- [21] L. S. Roman, W. Mammo, L. A. A. Pertesson, M. R. Anderson and O. Inganäs *Adv. Materials* **10**, 774 (1998).
- [22] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci and J. C. Hummelen *Adv. Materials*, **11**, 15 (1995).
- [23] K. Granström, K. Petrisch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend *Nature* **395**, 257 (1998).
- [24] D. Maia, M. A. De Paoli, O. L. Alves, A. J. G. Zarbin, S. Neves *Química nova* **23**, 204 (2000).
- [25] I. N. Levine *Quantum Chemistry* (4<sup>th</sup> Edition, Prentice Hall).
- [26] L. O. Péres *Caracterização de PPVs sintetizados eletroquimicamente* (Tese de doutorado - USP - São Carlos 2001).
- [27] P. W Atkins *Physical Chemistry* (sixth edition Oxford University Press 1999.)
- [28] Carla Daniele Canestraro, *Influência de Nanotubos de Carbono em Camadas Ativas de Dispositivos Fotodetectores Orgânicos* (Dissertação de Mestrado - UFPR - Curitiba 2004).
- [29] A. J. Campbell, D. D. Bradley, D. G. Lidzey *J. Appl. Phys.*, **82**, 6326 (1997).
- [30] R. Eisberg e R. Resnick, *Física Quântica - 14<sup>a</sup> Ed.* (Editora Campus, 1979).
- [31] L. S. Roman, *Organic Photodiodes*, Dissertation No. 619 Linköping (2000).
- [32] I. D. Parker *Journal of Applied Physics* **75**, 1656 (1994).
- [33] I. A. Hümmelgen, and L. S. Roman *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3194 (1996).



- [34] C. Kittel *Introduction to Solid State Physics - 3<sup>a</sup> Ed.* (John Wiley & Sons Inc. 1953).
- [35] J. G. Simmons *Physical Review Letters* **15**, 967 (1965).
- [36] S. Roth, *One-Dimensional Metals* (VCH Weinheim, 1995).
- [37] N. F. Mott and E. A. Davis *Electronic Processes in non-crystalline materials* (Clarendon Press, Oxford 1971).
- [38] A. J. Epstein. in *Handbook of Conducting Polymers* (eds. Skotheim, T.)(Marcel Dekker, New York, 1986).
- [39] E. Punkka, M. F. Rubner, J. D. Hettinger, J. S. Brooks and S. T. Hannahs *Physical Review B* **43**, 9076 (1991).
- [40] C. O. Yoon, M. Reghu, D. Moses and A. J Heeger, *Physical Review B* **49**, 10851 (1994).
- [41] V. I. Arkhipov, P. Heremans, H. Bässler *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4605 (2004).
- [42] H. Spanggaard, F.C. Krebs, *Sol. Energy Materials and Solar Cells* **83**, 125 (2004).
- [43] O. Madelung, *Introduction to Solid-State Theory* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1978).
- [44] G. Beamson and D. Briggs *High Resolution XPS of Organic Polymers* (John Wiley & Sons 1992).
- [45] M. G. Harrison, J. Grüner and G. C. W. Spancer, *Phys. Rev.B* **55**, 7831 (1997).
- [46] B. R. Weinberger, M. Akhtar, S. C. Gau, *Synth. Met.* **4**, 187 (1982).
- [47] S. Glenis, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Solid Films* **139**, 221 (1986).
- [48] D. Gebeyehu, C. J. Brabec, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, D. Badt, H. Schindler, N. S. Saricifci, *Synthetic Metals***118**, 1 (2001).
- [49] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky and F. Wudl *Appl. Phys. Latt.* **62**, 585 (1992).

- [50] I. Riedel, N. Martin, F. Giacalone, J. L. Segura, D. Chirvase, J. Parisi and V. Dyakonov *Thin Solid Films* **451-452**, 43 (2004).
- [51] C. J. Brabec, F. Padinger, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen and N. S. Sariciftci *Synthetic Metals* **102**, 861 (1999).
- [52] G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, J. C. Scott, *J. Appl. Phys.* **84**, 1583 (1998).
- [53] Fernanda Maria Nodari *Propriedades Opto-Elétricas de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânico em bicamadas* (Dissertação de Mestrado - UFPR - Curitiba 2005).
- [54] T. Schimel, D. Gläser, M. Schwoerer and Naarmaann *Conjugated Polymers* (eds. Brédas, J. L. & Silbey, R.) 49-111 (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991).
- [55] G. Leiseing, R. Uitz, B. Ankele, W. Ottinger and F. Stelzer, *Molecular Crystals Liquid Crystals* **117**, 327 (1985).
- [56] T. W. Hagler, K. Pakbaz, K. F. Voss and A. J. Heeger *Physical Review B* **44**, 8652 (1991).
- [57] Y. Cao, P. Smith and A. J. Heeger *Polymer* **32**, 1210 (1991).
- [58] S. D. Phillips, R. Worland, G. Yu, T. W. Hagler, R. Freedman, Y. Cao, V. Yoon, J. Chiang, W. C. Walker and A. J. Heeger *Phys. Rev. B* **40**, 9751 (1989).
- [59] C. Videlot, A. El Kassmi, D. Fichou *Solar Energy Materials & Solar Cells* **63**, 69 (2000).
- [60] F. Louweruki, L. Groenedaal, J. Dhaen, J. Manca, J. V. Luppen, E. Verdonck and L. Leeders, *Synth. Metals* **135**, 115 (2003).
- [61] J. Y. Kim, J. H. Jung, D. E. Lee and J. Joo, *Synth. Metals* **126**, 311 (2002).
- [62] C. A. Goss, D. H. Charych and M. Majda, *Anal. Chem.* **63**, 85 (1991).
- [63] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Physical Electronics, Inc. 1992).

- [64] Processo de patente depositado do INPI da Universidade Federal do Paraná, PI 0505561-0 *Método para Fabricação de Dispositivos Optoeletronicos para Luz Polarizada*. Fabiano Thomazi e Lucimara Stolz Roman. Depositada no INPI em 01/01/2005, protocolo 3346/PR.
- [65] P. Dyreklev *Electronic Properties of Oriented and Non-oriented Conjugated Polyheterocycles*, Dissertation No.390 Linköping(1995).
- [66] K. Yoshino, X. H. Yin, K. Muro, S. Kiyomatsu, S. Morita, A. A. Zakhidov, *et al*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 357 (1993).
- [67] K. Harrison, L. B. Hazell *Surf. Interface Anal.*, **18**, 368 (1992).