

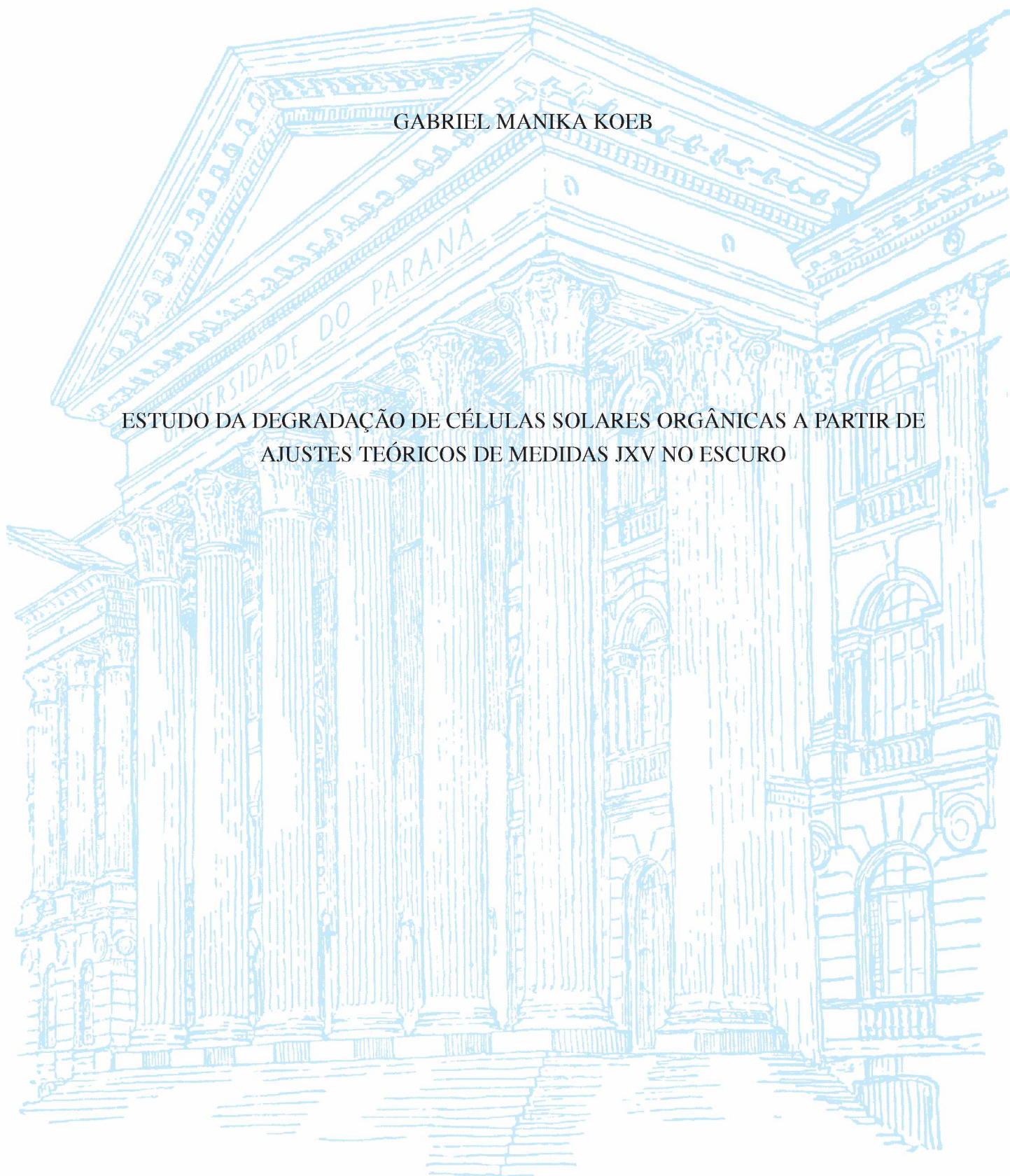
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GABRIEL MANIKA KOEB

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS A PARTIR DE  
AJUSTES TEÓRICOS DE MEDIDAS JXV NO ESCURO

CURITIBA

2022



GABRIEL MANIKA KOEB

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS A PARTIR DE  
AJUSTES TEÓRICOS DE MEDIDAS JXV NO ESCURO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

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

CURITIBA

2022



DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Koeb, Gabriel Manika

Estudo da degradação de células solares orgânicas a partir de ajustes teóricos de medidas JxV no escuro / Gabriel Manika Koeb. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

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

Orientador: Lucimara Stolz Roman

1. Geração de energia fotovoltaica. 2. Células solares. 3. Sistemas de energia elétrica. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Roman, Lucimara Stolz. IV. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **GABRIEL MANIKA KOEB** intitulada: "**Estudo da Degradação de Células Solares Orgânicas a Partir de Ajustes Teóricos de Medidas JxV no Escuro**", sob orientação da Profa. Dra. LUCIMARA STOLZ ROMAN, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 25 de Abril de 2022.

Assinatura Eletrônica

25/04/2022 16:48:46.0

LUCIMARA STOLZ ROMAN

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

25/04/2022 16:45:20.0

CARLOS EDUARDO CAVA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ )

Assinatura Eletrônica

26/04/2022 09:34:45.0

LEANDRO BENATTO

Avaliador Interno Pós-Doc (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

*"If I have seen further than others, it is by standing upon the shoulders of giants."*

**Isaac Newton**



---

## AGRADECIMENTOS

---

Agradeço aos meus pais Danielle e Claudio e meu irmão Lucas, por sempre terem apoiado minhas escolhas (além de terem me aturado em casa durante a pandemia).

À Professora Doutora Lucimara Stolz Roman pela orientação, paciência e todo o suporte durante a pesquisa.

Aos colegas do DINE pela parceria, colaboração e ensinamentos durante o mestrado.

À Talitha por ter me fornecido todos os dados utilizados na pesquisa e sempre esteve disponível.

Ao Matheus, colega desde a graduação, pois sempre esteve disponível para conversar e tirar dúvidas.

Ao Leandro, por ter indicado diversos artigos interessantes e úteis, além de tirar dúvidas sempre que necessário.

Ao Professor Doutor Marlus Koehler por ter reservado um tempo para me ajudar com a análises das curvas experimentais.

À CAPES pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Temos visto, nos últimos anos, uma crescente preocupação com o meio ambiente em conjunto com um aumento na procura por fontes de energia renováveis. Devido a isso, houve um aumento considerável na demanda por células solares mais eficientes. Células solares inorgânicas, baseadas em silício, foram desenvolvidas e aperfeiçoadas ao longo de algumas décadas e hoje dominam o mercado. No entanto, outras tecnologias vem sendo desenvolvidas para suprir a demanda por energia limpa e renovável. O campo de estudo de células solares orgânicas (OPVs) é novo, porém, avançou exponencialmente nas últimas décadas com células cada vez mais eficientes e duradouras. Atualmente, um dos grandes problemas enfrentados pelos OPVs é o curto tempo de vida, tornando-os pouco competitivos comercialmente, quando comparados com as células de silício. Por isso, estudos de degradação em condições reais de funcionamento são importantes, porém, pouco realizados. O presente trabalho tem como objetivo analisar, através de medidas elétricas de  $J \times V$ , um painel solar orgânico comercial sob condições reais de funcionamento. Após um ano de medidas, foi observada uma mudança no comportamento elétrico do painel, onde houve uma transição entre um regime de corrente limitada por injeção, para um regime limitado por transporte ( $J \propto V^2$ ). Essa mudança de comportamento pode ser explicada por uma provável degradação na morfologia da camada ativa da célula estudada, causando uma redução da mobilidade efetiva dos portadores de carga e um conseqüente acúmulo de cargas no dispositivo. Determinamos que as primeiras curvas obtidas seguem o modelo de emissão termiônica de Richardson-Schottky e após a degradação, passamos a observar um comportamento de corrente limitada por carga espacial, descrito pela equação de Mott-Gurney. Com isso, foram realizados ajustes teóricos nas medidas experimentais, onde foram obtidos parâmetros importantes para a caracterização do dispositivo estudado.

**Palavras-chave:** OPVs. Testes *Outdoor*. Caracterização Elétrica ( $J$ - $V$ ). Barreira de Schottky. Retificação. Degradação.

## ABSTRACT

We have seen, in recent years, a growing concern for the environment together with an increase in the demand for renewable energy sources. Due to this, there has been a considerable increase in the demand for more efficient solar cells. Inorganic, silicon-based solar cells were developed and perfected over a few decades and today dominate the market. However, other technologies have been developed to meet the demand for clean and renewable energy. The field of study of organic solar cells (OPVs) is new, however, it has advanced exponentially in the last few decades with increasingly efficient and long-lasting cells. Currently, one of the major problems faced by OPVs is their short lifespan, making them less commercially competitive when compared to silicon cells. Therefore, degradation studies in real operating conditions are important, however, little performed. The present work aims to analyze, through electrical measurements of  $J \times V$ , a commercial organic solar panel under real operating conditions. After one year of measurements, a change in the electrical behavior of the panel was observed, where there was a transition between a injection limited current regime, to a transport limited current regime ( $J \propto V^2$ ). This change in behavior can be explained by a probable degradation in the morphology of the active layer of the cell studied, causing a reduction in the effective mobility of charge carriers and a consequent accumulation of charges in the device. We determined that the first curves obtained follow the Richardson-Schottky thermionic emission model and after the degradation, we started to observe a current behavior limited by space charge, described by the Mott-Gurney equation. Thus, theoretical adjustments were made to the experimental measurements, where important parameters were obtained for the characterization of the device studied.

**Keywords:** OPVs. Outdoor Tests. Current-Voltage characteristics. Schottky Barrier. Rectification. Degradation.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- 1 Correlação entre a concentração de carbono presente na atmosfera e o aquecimento global. As barras azuis correspondem à temperaturas abaixo da média esperada entre 1901-2000, enquanto que, as barras vermelhas indicam temperaturas acima da temperatura média esperada. Adaptado de [9]. . . . . 20
- 2 (a) Poliacetileno e (b) poliacetileno, notação simplificada. Adaptado de [28]. . . . . 23
- 3 A figura a esquerda representa painéis solares orgânicos semitransparentes instalados nas janelas do prédio de Ciências Exatas no Campus Centro Politécnico da UFPR, em Curitiba. A figura a direita mostra uma mochila com painel solar orgânico flexível integrada, retirado de [35]. Devido a baixa eficiência e rápida degradação, os dispositivos solares orgânicos têm sido utilizados de maneira complementar, em superfícies curvas, janelas e em peças de vestuário, superfícies onde as células pesadas de silício não podem ser instaladas. . . . . 24
- 4 Estrutura molecular em 2D da molécula de metano, formada por 4 ligações simples entre os átomos de hidrogênio com o átomo de carbono. . . . . 27
- 5 A figura a esquerda representa os orbitais realizando uma ligação dupla C=C para a molécula de etileno. Observa-se que há uma forte superposição dos orbitais híbridos  $sp^2$  na ligação  $\sigma$ , enquanto que, na ligação  $\pi$  a superposição dos orbitais  $p_z$  é bem mais fraca. Na figura a direita vemos uma representação simplificada da mesma ligação. Adaptado de [39] . . . . . 28
- 6 Diagrama de energia dos orbitais em uma ligação dupla entre átomos de carbono. As setas representam os spins dos elétrons que ocupam os orbitais. Como os elétrons são férmions, o princípio de exclusão de Pauli só permite que cada orbital seja ocupado por elétrons de spins opostos. Adaptado de [42]. . . . . 29
- 7 Representação esquemática dos níveis energéticos dos orbitais de fronteira. Observe que o número de orbitais ocupados e desocupados é proporcional ao número de ligações duplas alternadas presentes na cadeia (etileno  $N=1$ , butadieno  $N=2$ , octatetraeno  $N=4$  e polietileno  $N=\infty$ ). Adaptado de [40]. . . . . 29
- 8 Esquema comparativo entre tipos de éxcitons em semicondutores. Veja que o raio do éxciton de Wannier-Mott se estende por várias moléculas de uma rede, isso faz com que a interação coulombiana entre o par elétron-buraco seja bem menos intensa. Um éxciton de Frenkel possui um raio muito menor, fica localizado em apenas uma molécula, conseqüentemente, nesse caso, a interação coulombiana é muito maior. Adaptado de [48] . . . . . 31

9	A figura representa os diferentes tipos de arquitetura que podem ser encontradas em OPVs. a) monocamada [51], b) heterojunção em bicamada e c) heterojunção de volume (BHJ - <i>Bulk Heterojunction</i> ) [51]. Geralmente, para a função de eletrodo transparente (ânodo), utiliza-se um óxido metálico (ITO). Como eletrodo metálico (cátodo), o alumínio ou cálcio são as opções mais comuns. . . . .	32
10	Estrutura química dos fulerenos a esquerda e de seus derivados à direita. Adaptado de [53]. . . . .	32
11	Na figura temos um plot de Corrente vs Tensão. Observe que quando $V = 0$ , $J(V) = J_{sc}$ , quando $V = V_{oc}$ , $J(V) = 0$ . Veja também que a corrente fotogerada causa um deslocamento da curva no escuro, para baixo do eixo $x$ . Adaptado de [63]. . . . .	35
12	A figura representa o modelo circuital, utilizado para modelar o comportamento de uma célula solar. A resistência de <i>shunt</i> , em paralelo à célula, representa perdas por vazamento de corrente pelos contatos. Portanto, é bom que o seu módulo seja o maior possível. Já a resistência em série representa perdas devido a resistência dos materiais do dispositivo, principalmente nos contatos entre os eletrodos e materiais orgânicos, bem como na superfície da camada ativa. Sendo assim, é importante que o seu módulo seja o menor possível. Adaptado de [67] . . . . .	37
13	Na figura temos uma simulação que mostra a mudança do comportamento da curva característica, devido a elementos resistivos. Veja que a $R_{sh}$ afeta a inclinação da curva no início, próximo à $V = 0$ , enquanto que, $R_s$ altera a inclinação no final, próximo à $V = V_{oc}$ . Adaptado de [68] . . . . .	38
14	Na figura temos uma representação genérica de degradação em OPVs. Inicialmente, ao ser iluminado, o dispositivo inicia o processo conhecido como <i>Burn-in</i> tendo a eficiência inicial reduzida drasticamente em uma curta escala de tempo. Curiosamente, após o fim do <i>Burn-in</i> , o dispositivo ainda retém boa parte de sua eficiência, e começa a degradar mais lentamente. Geralmente, o tempo de vida dos dispositivos é caracterizado pelo parâmetro $T_{s80}$ . É o tempo necessário para a eficiência cair a 80% do valor após o processo de <i>Burn-in</i> . Adaptado de [71] . . . . .	40
15	Esquema representando o efeito Schottky. Um campo externo aplicado reduz o valor inicial da barreira $\phi$ num valor $\Delta\phi$ , facilitando a injeção térmica de elétrons dentro do semiconductor. Adaptado de [80]. . . . .	42
16	Painel em que foram realizadas as medidas elétricas apresentadas no trabalho. O painel estudado possui uma área ativa de $1056 \text{ cm}^2$ , com 32 células solares conectadas em série, formando um módulo. . . . .	48
17	Fonte utilizada para a realização das medidas elétricas (Agilent E3643A). . . . .	49
18	Curvas características $J \times V$ obtidas através das medidas realizadas no painel solar do terraço. As medidas foram realizadas no período da noite, seguindo os protocolos de teste ISOS D-1. . . . .	50

19	Comparativo entre as curvas medidas em diferentes dias para fins de análise qualitativa. Em (a) é provável que a diferença entre as curvas seja causada pela diferença de temperatura nos dias de medida, pois o tempo entre as medidas é muito curto para que seja possível observar alguma degradação. Em (b) a diferença entre o formato das curvas é evidente, sendo essa diferença um possível indicador de degradação. . . . .	51
20	Na figura temos exemplos de <i>plots</i> extraídos de um artigo. Nos <i>plots</i> temos a densidade de corrente em função da tensão aplicada em escala <i>log-log</i> . Veja que na região em que a inclinação da reta é igual à 1, têm-se um regime de transporte do tipo Ôhmico ( $J \propto V$ ). Da mesma maneira, na região em que a inclinação da reta é igual à 2, observa-se um regime de corrente limitada por carga espacial ( $J \propto V^2$ ). Ter a inclinação dois é uma condição imprescindível, mas ela não é totalmente definitiva para dizer se o regime é realmente SCLC. A dependência de $J$ com $L$ seria a prova final. Retirado de [88]. . . . .	53
21	Plots dos conjuntos de dados extraídos das medidas realizadas na célula solar estudada. Os gráficos estão em escala <i>log-log</i> . Os coeficientes angulares $m$ foram extraídos utilizando a função <i>linear fit</i> do programa <i>Origin</i> . Em (d) foi observado uma inclinação igual à 2, indicando que há um regime de transporte limitado por carga espacial. Coeficientes maiores que 2 indicam a presença de um regime de corrente limitada por carga espacial controlado por armadilhas com distribuição exponencial (Equação 2.37) e não serão tratados nesse trabalho. . . . .	53
22	Tentativas de ajustes a partir da Equação (2.36), realizados em todas as curvas experimentais. Observe a relação entre os coeficientes ( $R^2$ ) e a qualidade dos ajustes. Veja também que o melhor ajuste, como esperado, foi obtido para a curva de 2021. . . . .	54
23	Curvas experimentais da Figura 18 que apresentaram um comportamento linear na escala semi-logarítmica, indicando um crescimento exponencial comportamento típico de um diodo no escuro. . . . .	55
24	Fluxograma resumindo as funções exercidas pelo programa criado. . . . .	56
25	Ajustes realizados nas curvas experimentais, representados em escala semi-log. Para realizar os ajustes, foi utilizada a Equação (4.2). veja que a tensão foi dividida pelo número de células presentes na associação do painel analisado, desse modo foi possível obter os valores dos parâmetros para os componentes individuais da associação. . . . .	57
26	Representação esquemática do circuito utilizado para modelar a resposta elétrica da célula no regime de corrente limitada por carga espacial. No artigo, o modelo foi aplicado para uma célula com arquitetura de bicamada, porém, o modelo pode ser estendido para heterojunções de volume com algumas restrições. Retirado de [90] . . . . .	58
27	A figura a esquerda representa, graficamente, o ajuste realizado a partir da Equação (4.4). A figura a direita representa o ajuste, realizado no mesmo conjunto de dados, utilizando a Equação (2.35). Os dois gráficos estão em escala <i>log-log</i> . . . . .	59



## LISTA DE TABELAS

1	A tabela apresenta alguns dos testes encontrados no protocolo ISOS. Adaptado de [72]. Nesse trabalho utilizamos os protocolos ISOS-D-1, para medidas no escuro e ISOS-O-2 para medidas sob iluminação. . . . .	39
2	Parâmetros obtidos através dos ajustes. Os valores de temperatura foram medidos. . .	57
3	Parâmetros obtidos através dos ajustes realizados na curva medida no dia 03/11/2021. Os valores de temperatura foram medidos. Para realizar os ajustes, foram utilizadas duas equações diferentes. A Equação (2.36) é a Lei de Mott-Gurney para o modelo de corrente limitada por carga espacial. Já a Equação (4.4) é proveniente de um modelo circuital utilizado para representar o regime de corrente limitada por carga espacial. Para o cálculo de $\mu_{eff}$ foi utilizado $L = 200$ nm e $\varepsilon = 3$ . . . . .	59
4	Parâmetros obtidos através da análise dos dados obtidos sob iluminação. . . . .	78

---

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

---

$E_g$	Energia de Banda Proibida (do inglês, <i>Energy Gap</i> )
HOMO	Orbital Molecular mais alto ocupado (do inglês, <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> )
ITO	Óxido de Índio Dopado com Estanho (do inglês, <i>Indium tin oxide</i> )
KWh	Quilo Watt Hora
LUMO	Orbital Molecular mais baixo desocupado (do inglês, <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )
OLED	Diodo Emissor de Luz Orgânico (do inglês, <i>Organic Light Emitting Diode</i> )
OPV	Dispositivo Fotovoltaico Orgânico (do inglês, <i>Organic Photovoltaic</i> )
PSS	Poli(estireno sulfonado)
TW	Tera Watt
TWh	Tera Watt Hora
W	Watt
V	Volt
$\Omega$	Ohm
K	Kelvin
A	Ampere

ILC	Corrente Limitada por Injeção (do inglês, <i>Injection-Limited Current</i> )
SCLC	Corrente Limitada por Carga Espacial (do inglês, <i>Space-Charge Limited Current</i> )
FF	Fator de Preenchimento (do inglês, <i>Fill Factor</i> )
ISOS	Cúpula Internacional sobre Estabilidade de Células Solares Orgânicas (do inglês, <i>International Summit on Organic Solar Cell Stability</i> )



---

## LISTA DE SÍMBOLOS

---

$\text{CO}_2$	Dióxido de Carbono
eV	Elétron-Volt
$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius
$\text{CH}_4$	Metano
$k_B$	Constante de Boltzmann
$\pi^*$	Orbital Molecular Sigma Anti-ligante
$\pi$	Orbital Molecular Sigma Ligante
$\sigma^*$	Orbital Molecular Sigma Anti-ligante
$\sigma$	Orbital Molecular Sigma Ligante
$V_{bi}$	Potencial Intrínseco
$T$	Temperatura
$n$	Fator de Idealidade
$J_{ph}$	Densidade de Corrente Foto-gerada
$I_{sc}$	Corrente de Curto Circuito
$J_{sc}$	Densidade de Corrente de Curto Circuito
$I_0$	Corrente de Saturação do Diodo

$J_0$	Densidade de Corrente de Saturação do Diodo
$I_0$	Corrente de Saturação
$J_0$	Densidade de Corrente de Saturação
$R_s$	Resistência em Série
$R_{sh}$	Resistência de <i>Shunt</i>
$V_{oc}$	Tensão de Circuito Aberto
$N$	Número de Células em Associação
$m^*$	Massa Efetiva
$E$	Campo Elétrico
$h$	Constante de Planck
$\hbar$	Constante de Planck Reduzida
$\mu$	Mobilidade Elétrica
$\mu_{eff}$	Mobilidade Elétrica Efetiva
$q$	Carga Elétrica Fundamental
$L$	Espessura do Semicondutor
$\phi$	Barreira de Potencial
$n$	Fator de Idealidade
$\varepsilon_0$	Permissividade do Vácuo
$\varepsilon$	Constante Dielétrica
$A^{**}$	Constante Modificada de Richardson
$R^2$	Coefficiente de Determinação
$\mu_{eff}$	mobilidade efetiva
$m^2V^{-1}s^{-1}$	Unidade de mobilidade elétrica

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>19</b>
1.1	ENERGIA SOLAR E EFEITO FOTOVOLTAICO . . . . .	20
1.2	CÉLULAS SOLARES . . . . .	21
1.3	MOTIVAÇÃO DO ESTUDO . . . . .	22
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>26</b>
2.1	POLÍMEROS SEMICONDUTORES . . . . .	26
2.2	DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS . . . . .	30
2.2.1	Éxcitons . . . . .	30
2.2.2	Arquitetura e Constituintes . . . . .	30
2.3	CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS . . . . .	33
2.3.1	Densidade de Corrente de Curto Circuito e Tensão de Circuito Aberto . . . . .	34
2.3.2	<i>Fill Factor</i> e Eficiência . . . . .	36
2.3.3	Modelo de Circuito Equivalente . . . . .	37
2.4	DEGRADAÇÃO . . . . .	39
2.5	INJEÇÃO E TRANSPORTE DE CARGAS EM SEMICONDUTORES ORGÂNICOS	40
2.5.1	Tunelamento de Fowler-Nordheim (FN) . . . . .	41
2.5.2	Modelo de Richardson-Schottky . . . . .	41
2.5.3	Corrente Limitada por Carga Espacial . . . . .	44
2.5.4	Hopping . . . . .	46
<b>3</b>	<b>MÉTODO EXPERIMENTAL</b>	<b>47</b>
3.1	OBJETIVO . . . . .	47
3.2	OBTENÇÃO DAS CURVAS $J_xV$ . . . . .	48
<b>4</b>	<b>ANÁLISE DOS DADOS COLETADOS</b>	<b>52</b>
4.1	ESCOLHA DOS MODELOS . . . . .	52
4.2	PROGRAMA CRIADO PARA REALIZAR OS AJUSTES . . . . .	55
4.3	AJUSTE TEÓRICO: MODELO DE EMISSÃO TERMIÔNICA . . . . .	56
4.4	AJUSTE TEÓRICO: CORRENTE LIMITADA POR CARGA ESPACIAL . . . . .	58
4.5	ANÁLISE DOS RESULTADOS . . . . .	60
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>63</b>
5.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS . . . . .	63
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS . . . . .	64
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>65</b>

<b>APÊNDICES</b>	<b>72</b>
<b>Apêndice A</b> . . . . .	<b>73</b>
<b>Apêndice B</b> . . . . .	<b>79</b>

# CAPÍTULO 1

---

## INTRODUÇÃO

---

A busca por desenvolvimento sustentável e o combate às mudanças climáticas são tópicos prioritários do século XXI [1]. O desenvolvimento tecnológico e o crescimento populacional causaram um aumento drástico no consumo de energia global. Comparando, em 1965, o consumo energético global era de aproximadamente 43000 TWh e chegou à valores de 161000 TWh em 2019 <sup>1</sup> [3]. Se fizermos uma análise de como essa energia consumida é gerada, a situação fica mais alarmante. Por exemplo, em 2020, somente 12,6% da energia gerada veio de fontes renováveis, sendo que, dessa porcentagem mais da metade (54%) é de natureza hidroelétrica [4]. Infelizmente, apesar de ser considerada renovável, a geração da energia hidroelétrica está atrelada à impactos ambientais irreversíveis, pois depende da construção de usinas, além disso, a eficiência dessas usinas é bastante reduzida em épocas de estiagem [5].

A prática de gerar energia através de fontes não renováveis já é antiga. O processo de combustão de combustíveis fósseis emite bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub> na atmosfera anualmente [6]. O dióxido de carbono é conhecido por ser o principal responsável pelo efeito estufa, como podemos ver na Figura 1. Cientistas estimam que, se nenhuma medida for tomada para reduzir as emissões de CO<sub>2</sub>, a temperatura média global poderá aumentar em 5°C até 2100, parece pouco, porém, um aumento de apenas 2°C já afetaria a cadeia de produção de alimentos global [7]. Atualmente, já é possível ver os efeitos causados pelo aquecimento global. Talvez o exemplo mais famoso seja o derretimento das calotas polares, que, hoje em dia, ocorre seis vezes mais

---

<sup>1</sup> É interessante notar que, em 2020, devido à pandemia de COVID-19, houve uma redução de 4,5% e 6,3% no consumo energético global e nas emissões de CO<sub>2</sub>, respectivamente [2].

rápido do que nos anos 90, causando um aumento no nível do mar, e impactando diversos ecossistemas marinhos e costeiros [8].

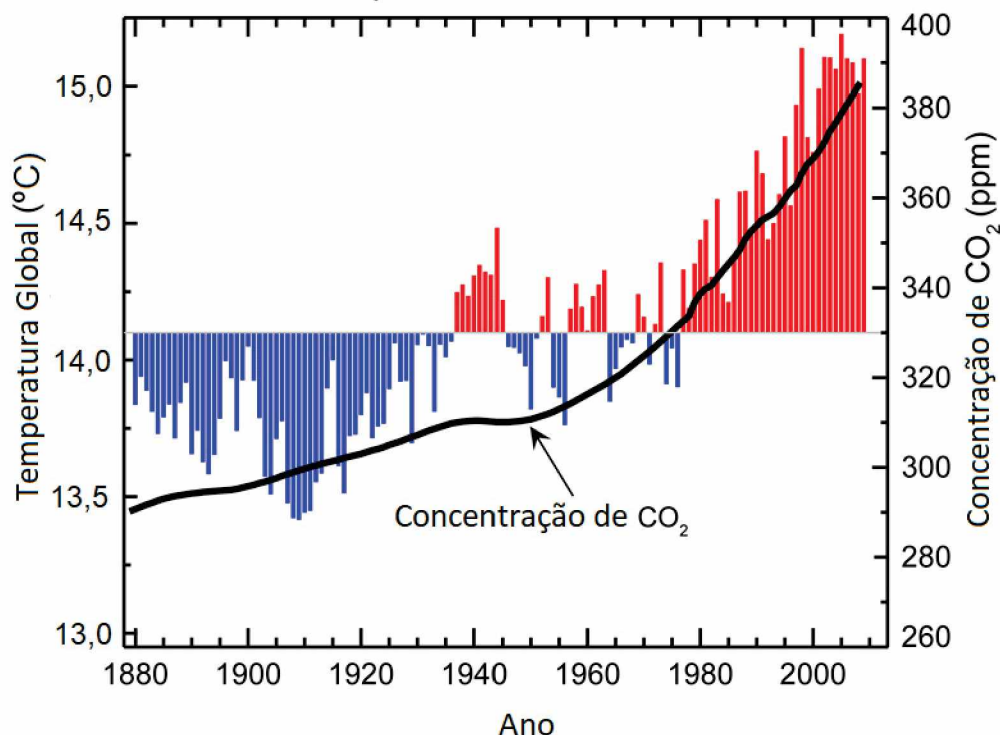


Figura 1 – Correlação entre a concentração de carbono presente na atmosfera e o aquecimento global. As barras azuis correspondem à temperaturas abaixo da média esperada entre 1901-2000, enquanto que, as barras vermelhas indicam temperaturas acima da temperatura média esperada. Adaptado de [9].

Felizmente, temos observado um aumento considerável no uso de fontes alternativas de energia, livres de carbono, enquanto que, a demanda por combustíveis fósseis diminui anualmente [10]. Entre 2015 e 2019, houve um aumento de 71% na produção de energia eólica e solar, sendo estas as fontes energéticas que mais apresentaram capacidade de crescimento nos últimos anos [11].

## 1.1 ENERGIA SOLAR E EFEITO FOTOVOLTAICO

Podemos encontrar exemplos de diversas civilizações da antiguidade que aproveitavam a radiação proveniente do sol como forma de aquecimento. Sabe-se que, no Egito Antigo, as casas eram construídas com o objetivo de absorver a radiação solar, mantendo uma temperatura agradável durante o dia, e aquecendo a casa durante a noite. Os Romanos também utilizavam técnicas de arquitetura para aproveitar a radiação solar, como método de aquecimento de residências e casas de banho [12]. Estima-se que a Terra absorve, aproximadamente  $1 \cdot 10^9$  TWh de



energia solar anualmente. Para ter uma idéia, esse montante equivale a sete mil vezes do que foi consumido globalmente em 2019 [13].

Até o século XIX, não havia registros de que a radiação solar poderia ser convertida em energia elétrica. O famoso efeito fotovoltaico, foi observado pela primeira vez pelo físico francês Alexandre Edmond Becquerel, em 1839. Becquerel descobriu que a corrente que fluía entre dois eletrodos de platina era um pouco maior durante o dia [14]. Pouco tempo depois, em 1876, o professor de Cambridge William Grylls Adams, provou, junto com seu aluno Richard Evans Day, que, ao expor o semicondutor selênio à radiação solar, era possível produzir corrente elétrica. Essa descoberta desencadeou, sete anos depois, em 1883, a criação da primeira célula solar conhecida. O eletricitista Charles Edgar Fritts, inventor americano, revestiu uma placa de cobre com selênio, cobrindo-a com uma camada fina e semitransparente de ouro. Essa célula teve como resultado 1% de eficiência para conversão de energia solar em energia elétrica, e, devido ao alto custo do selênio e da folha de ouro, a primeira célula era comercialmente inviável [15].

Em 1886 e 1887, Heinrich Hertz realizou experimentos que comprovaram a existência de ondas eletromagnéticas. Hertz, durante as suas experiências, teria notado que a descarga elétrica entre dois eletrodos era facilitada ao incidir luz ultravioleta sobre um deles. Pouco tempo depois, o físico Philipp Lenard explicou o fenômeno, confirmando experimentalmente que a luz ultravioleta incidente fazia com que elétrons fossem emitidos da superfície do eletrodo. Mais tarde, esse fenômeno seria chamado de efeito fotoelétrico.

Inspirado pelos experimentos de Lenard, Albert Einstein, publicou em 1905, o paper: "*On a Heuristic Viewpoint Concerning the Production and Transformation of Light*" [16]. Na época, a chamada teoria eletromagnética clássica formulada por Maxwell, considerava que a luz tinha um comportamento puramente ondulatório e não era capaz de explicar o efeito fotoelétrico. Einstein propôs que a luz continha pacotes de energia, chamados de quanta<sup>2</sup>. Ele também sugeriu que, a energia que cada fóton carrega é proporcional à frequência da luz e que, no processo fotoelétrico, o fóton é totalmente absorvido pelo elétron do eletrodo [17]. A teoria criada por Einstein foi comprovada experimentalmente por Robert A. Millikan anos depois, o que rendeu o prêmio Nobel da Física aos dois. A boa descrição do efeito fotoelétrico, em paralelo com a teoria de junções desenvolvida por Walter Schottky e Nevill Francis Mott no final da década de 30, criaram uma boa estrutura teórica para o desenvolvimento de células solares mais eficientes nos anos seguintes.

## 1.2 CÉLULAS SOLARES

Como vimos na seção anterior, os primeiros dispositivos fotovoltaicos de selênio eram extremamente caros e não atingiam eficiências acima de 1%. Em 1940 o engenheiro Russel

<sup>2</sup> Hoje em dia, esses pacotes de energia são conhecidos como fótons. O termo fóton foi utilizado pela primeira vez pelo físico Gilbert N. Lewis, numa carta enviada para a revista Nature no ano de 1926.

Shoemaker Ohl, descobriu que, adicionando impurezas, em diferentes regiões de uma placa de silício, gerava-se, entre as regiões, uma barreira que facilitava a separação de cargas fotogeradas, fator essencial para geração de fotocorrente. Essa tecnologia ficou conhecida como junção p-n, e é utilizada até hoje na construção de diversos dispositivos eletrônicos. Ohl também é conhecido por ter patenteado a primeira célula solar de silício, em 1946 [18].

Em 1953, os cientistas da Bell Labs, Daryl Chapin, Calvin Fuller e Gerald Pearson estudavam a dopagem de silício com lítio e gálio. Esses dois dopantes formam uma junção retificadora do tipo p-n. O problema é que o lítio difundia rapidamente pelo silício à temperatura ambiente, afastando a barreira da superfície onde ocorre a geração de cargas. Se as cargas geradas recombinam antes de atingir a barreira, a extração de energia elétrica não é possível, ou seja, conforme o lítio se difundia pela placa, a junção retificadora se distanciava da superfície e a eficiência do dispositivo ficava comprometida [19]. Depois de meses trabalhando para encontrar melhores dopantes, concluiu-se que a célula dopada com arsênio e boro era a mais estável, e atingiu 6% de eficiência [20]. É importante notar que esses dispositivos ainda não eram comercialmente viáveis, pois nos anos 50, um módulo solar de 1 W chegava a custar 300 dólares<sup>3</sup>. Devido ao alto custo, essas células só tiveram uso nos programas espaciais dos anos 60, com aplicação em satélites [15].

Em 1961, Shockley e Queisser, mostraram que existe um limite teórico de eficiência para células solares. Considerando condições perfeitas em que todo fóton incidente na célula é absorvido promovendo uma excitação eletrônica, e, o único tipo de recombinação seja de natureza radiativa, eles demonstraram que os fatores que limitam a eficiência de uma célula são o *band gap* do fotoconversor e o espectro de radiação incidente. No caso do espectro solar, a maior eficiência possível é de 33% para uma célula com *band gap* de 1,4 eV [22].

Atualmente, as células solares inorgânicas produzidas com elementos dos grupos III-V são as que apresentam maior eficiência, melhor custo benefício e maior tempo de vida. Em abril de 2020, uma equipe de pesquisadores do NREL (*The National Renewable Energy Laboratory*), nos EUA, desenvolveu uma célula de multijunções que atingiu o recorde de eficiência de 47,1%. Basicamente, a célula utiliza várias camadas fotoativas, conectadas em série, para conseguir aproveitar uma maior faixa do espectro luminoso e superar o limite teórico de Shockley-Queisser [23]. No entanto, é impossível produzir uma célula 100% eficiente devido aos limites termodinâmicos [24].

### 1.3 MOTIVAÇÃO DO ESTUDO

Comercialmente, os dispositivos feitos à base de silício são os mais amplamente utilizados atualmente [25]. Apesar das diversas vantagens, a manufatura dessas células exige diversos

<sup>3</sup> Para termos comparativos, atualmente, os painéis mais eficientes atingem o preço de apenas 1 dólar por Watt gerado [21].

processos químicos, que liberam grandes quantidades de gás carbônico na atmosfera e vários materiais tóxicos como, por exemplo, pó de sílica, silanos, diborano, fosfina e solventes [26]. Como consequência, a busca por materiais que possam substituir o silício têm crescido nos últimos anos. Entre os possíveis substitutos, encontram-se os dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs).

O interesse pela eletrônica orgânica acelerou no final dos anos 70, com a descoberta de que o poliacetileno, um polímero, pode ser dopado, tornando-se um material condutor [27]. Os polímeros condutores apresentam como principal característica uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia, como vemos na Figura 2. Por isso são comumente chamados de polímeros conjugados. Os polímeros conjugados servem de base para diversos dispositivos orgânicos, como, por exemplo, diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), transistores orgânicos (OFET) e células solares orgânicas (OPVs).

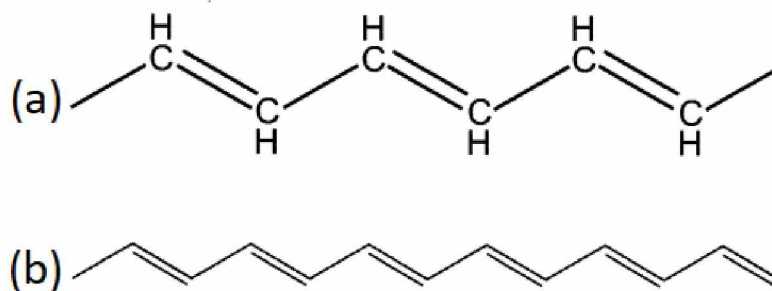


Figura 2 – (a) Poliacetileno e (b) poliacetileno, notação simplificada. Adaptado de [28].

Os OPVs prometem ser uma fonte de energia ainda mais limpa que as células convencionais de silício. Pois, podem ser processados de maneira relativamente fácil, com baixo custo energético e utilizando materiais menos tóxicos. Além disso, a camada ativa dessas células pode ser depositada em superfícies leves e flexíveis, como o politereftalato de etileno (PET). Devido a essas propriedades, tornou-se possível, utilizando técnicas de impressão, fabricar dispositivos fotovoltaicos de forma muito mais eficiente, rápida e barata [29]. No momento, as células orgânicas mais eficientes são as depositadas em substratos rígidos, pois a arquitetura desses dispositivos depende de eletrodos transparentes de óxido de estanho dopado com índio (ITO), que, apesar de ser muito eficiente, é um material extremamente frágil e não pode ser flexionado [30].

Inicialmente, células solares orgânicas não atingiam eficiências maiores que 0,1%. Na época, a maioria das cargas fotogeradas recombinavam antes de atingir os eletrodos, reduzindo drasticamente a eficiência desses dispositivos. Em 1986, Tang demonstrou que ao utilizar um conceito de heterojunção, conceito parecido com o de uma junção p-n citada anteriormente, era possível melhorar a separação de cargas no dispositivo e aumentar consideravelmente a



eficiência [31]. Esse conceito inspiraria, no futuro, a arquitetura de heterojunção em volume, a configuração que obteve as melhores eficiências até hoje e é a mais amplamente utilizada atualmente. Esses conceitos serão abordados, com mais detalhes, no próximo capítulo.

O estudo de OPVs já avançou bastante. Atualmente, o recorde de eficiência obtido em células orgânicas produzidas em laboratório é em torno de 18%. Esse valor é relativamente baixo quando comparado com o valor obtido pelas células inorgânicas [32]. Além disso, esses dispositivos degradam muito rapidamente, ou seja, em pouco tempo de uso, a eficiência inicial cai drasticamente [33]. Devido a esses fatores, os OPVs têm sido utilizados de forma complementar aos dispositivos de silício, em locais onde esses dispositivos por serem pesados e inflexíveis não podem ser aplicados (ver Figura 3) [34].

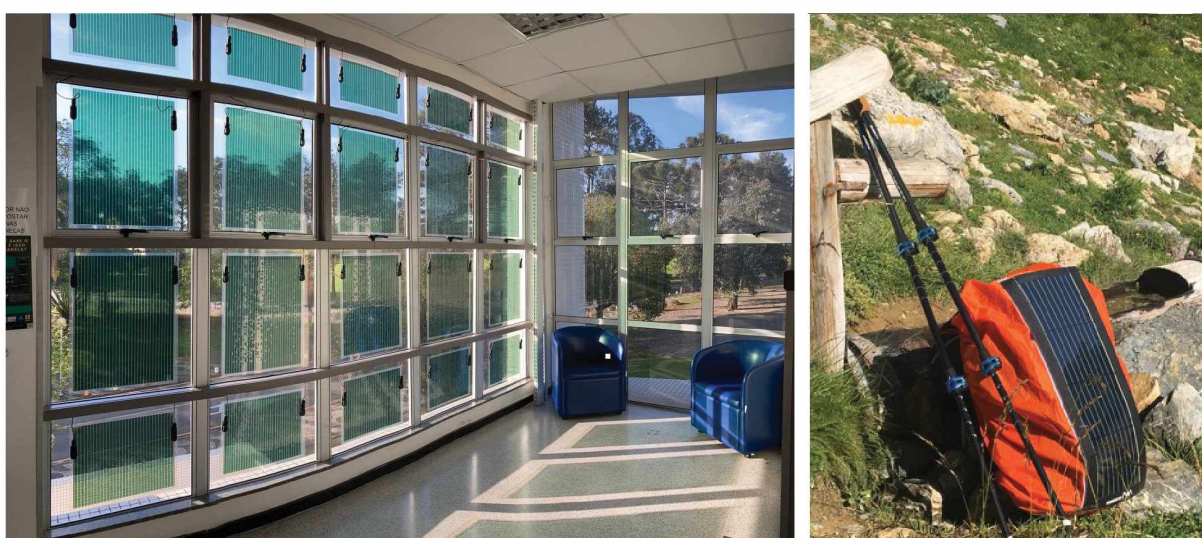


Figura 3 – A figura a esquerda representa painéis solares orgânicos semitransparentes instalados nas janelas do prédio de Ciências Exatas no Campus Centro Politécnico da UFPR, em Curitiba. A figura a direita mostra uma mochila com painel solar orgânico flexível integrada, retirado de [35]. Devido a baixa eficiência e rápida degradação, os dispositivos solares orgânicos têm sido utilizados de maneira complementar, em superfícies curvas, janelas e em peças de vestuário, superfícies onde as células pesadas de silício não podem ser instaladas.

Como foi comentado, uma das grandes barreiras que os dispositivos fotovoltaicos orgânicos precisam superar são os rápidos processos de degradação que ocorrem nas células. Esse é um tópico pouco estudado, onde a maioria das pesquisas são realizadas em laboratórios, com temperatura, umidade e iluminação controlada. Nesse trabalho, será realizado um estudo teórico, baseado em medidas experimentais realizadas em OPVs instalados em ambiente *outdoor*, ou seja, sob condições reais de funcionamento. Serão analisadas curvas de medidas  $J \times V$ , realizadas no escuro, em painéis instalados no terraço do prédio de Ciências Exatas da UFPR. O objetivo do trabalho é detectar degradação nos painéis solares, através de parâmetros obtidos com o ajuste de um modelo teórico. Os OPV's analisados são comerciais, produzidos pela empresa Sunew

e foram fornecidos pela Companhia Paranaense de Energia (COPEL). As medidas realizadas nos dispositivos aqui estudados, bem como a metodologia experimental, fazem parte de outro projeto de mestrado [36].

# CAPÍTULO 2

---

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### 2.1 POLÍMEROS SEMICONDUTORES

Foi comentado brevemente no capítulo anterior, que os polímeros conjugados são utilizados em diversos dispositivos orgânicos. A principal característica que os torna tão atrativos para aplicações na eletrônica é o fato de apresentarem uma alternância entre ligações simples ( $\sigma$ ) e duplas ( $\sigma$  e  $\pi$ ) ao longo da cadeia polimérica [37].

Para facilitar a análise, tomaremos um exemplo prático. Um dos compostos orgânicos mais simples, o metano (Figura 4), possui um átomo de carbono fazendo quatro ligações simples (C-H) com átomos de hidrogênio. O carbono (C) é um elemento do grupo 14 na tabela periódica, tendo, no estado fundamental, a distribuição eletrônica ( $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ ). Ou seja, um átomo de carbono possuiria dois elétrons na sua camada mais externa (2p). Segundo a teoria da ligação de valência, o carbono poderia realizar apenas duas ligações simples. Porém, como sabemos, o carbono possui a capacidade de realizar quatro ligações simples (tetravalência). Para explicar essa possível falha na teoria, devem ser feitas algumas modificações [38].

Como é sabido que o carbono realiza 4 ligações, devemos considerar a possibilidade de uma promoção eletrônica do orbital  $2s^2$  totalmente ocupado, para um orbital 2p parcialmente ocupado. Isso levaria a uma configuração diferente da citada anteriormente ( $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ ), com quatro elétrons desemparelhados, em orbitais separados. Isso tornaria possível a realização de quatro ligações simples. É observado que, a energia gasta para promover um



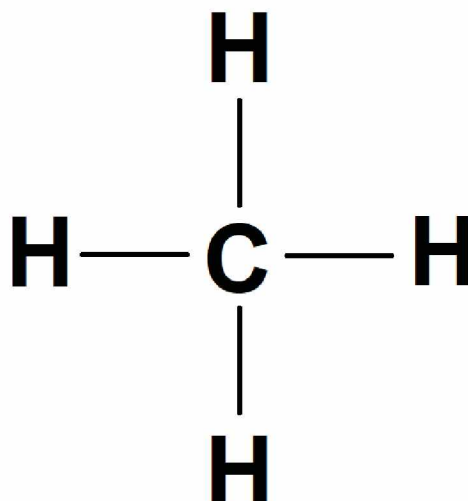


Figura 4 – Estrutura molecular em 2D da molécula de metano, formada por 4 ligações simples entre os átomos de hidrogênio com o átomo de carbono.

elétron para o orbital  $2p$  é compensada pela capacidade de realizar as quatro ligações, tornando a configuração tetravalente do carbono energeticamente favorável e bastante comum na natureza [38].

Agora, na nova configuração, três das quatro ligações são efetuadas entre os elétrons presentes nos orbitais  $1s^1$  dos átomos de hidrogênio, com elétrons dos orbitais  $2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$  do carbono. Os três orbitais resultantes são denominados orbitais híbridos, pois são resultado de uma ligação entre elétrons de diferentes orbitais. Nesse caso, temos uma hibridização do tipo  $sp^3$ , pois os orbitais híbridos foram formados a partir de ligações entre um orbital  $s$  e três orbitais  $p$ . A ligação restante é feita entre o orbital  $1s^1$  do hidrogênio com o orbital  $2s^1$  do carbono [38].

No caso do etileno (Figura 5), a situação é mais interessante. Nesse caso, a hibridização ocorre da seguinte forma: como no exemplo anterior, durante a ligação, o elétron do estado  $2s^2$  do carbono é promovido para um orbital,  $2p$ . Porém, nesse caso, apenas os elétrons dos orbitais  $2s$ ,  $2p_x^1$  e  $2p_y^1$  participam da hibridização, gerando três orbitais híbridos do tipo  $sp^2$ . Com isso, ocorre um *overlap* entre os orbitais híbridos  $sp^2$  dos átomos de carbono, resultando numa ligação  $sp^2$ - $sp^2$  do tipo  $\sigma$ . Os dois orbitais  $sp^2$  restantes formam ligações simples com os átomos de hidrogênio. Os orbitais não hibridizados  $p_z^1$  do carbono, formam uma ligação do tipo  $\pi$  entre eles (Figura 5) [39].

Os elétrons que participam de uma ligação  $\sigma$  ficam localizados entre os átomos que formam a ligação, fortemente ligados. Já os elétrons que participam da ligação  $\pi$  ficam acima ou abaixo do plano molecular, deslocalizados (Figura 5) [40].

Segundo a teoria quântica, partículas elementares possuem comportamento ondulatório, tendo sua dinâmica descrita a partir de funções de onda (soluções da equação de Schrödinger). Desse modo, orbitais são basicamente funções matemáticas que descrevem o comportamento ondulatório e estatístico de elétrons numa molécula ou átomo. Quando dois átomos se aproximam,

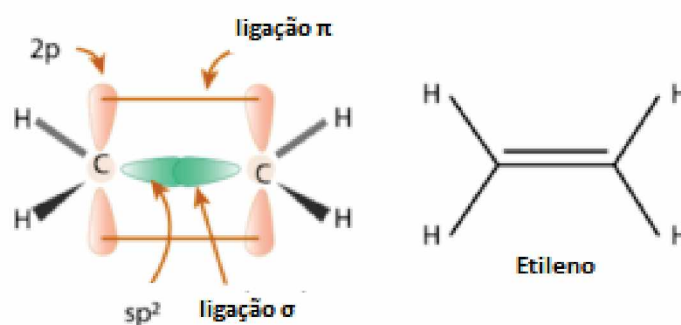


Figura 5 – A figura a esquerda representa os orbitais realizando uma ligação dupla C=C para a molécula de etileno. Observa-se que há uma forte superposição dos orbitais híbridos  $sp^2$  na ligação  $\sigma$ , enquanto que, na ligação  $\pi$  a superposição dos orbitais  $p_z$  é bem mais fraca. Na figura a direita vemos uma representação simplificada da mesma ligação. Adaptado de [39]

ocorre uma superposição dos orbitais atômicos. Essa interação entre orbitais pode ser destrutiva, gerando um orbital do tipo anti-ligante ( $\sigma^*$  ou  $\pi^*$ ), ou construtiva, gerando um orbital do tipo ligante ( $\sigma$  ou  $\pi$ ). Ao ser ocupado, um orbital anti-ligante diminui a força de ligação entre dois átomos. Nesse caso, ocorre uma exclusão do elétron da zona internuclear e uma recolocação do mesmo, para fora da zona ligante, o que causa um afastamento dos núcleos [38]. O oposto ocorre para um orbital ligante, que, se ocupado, contribui para a força de ligação entre dois átomos [38].

Também pode ser observado na Figura 5 que, numa ligação do tipo  $\sigma$  ocorre uma forte superposição entre os orbitais  $sp^2$ . Devido a isso, a diferença de energia entre  $\sigma$  e  $\sigma^*$  é significativamente maior que a diferença entre as energias dos orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$ . Esse efeito está representado esquematicamente na Figura 6 [41].

Segundo o princípio de exclusão de Pauli, elétrons idênticos não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente, ou seja, cada orbital seja ligante ou anti-ligante só pode suportar dois elétrons (elétrons de *spins* diferentes podem ocupar o mesmo orbital). A distribuição dos elétrons nos orbitais ocorre de modo a atingir a configuração de menor energia global. No caso do etileno (Figura 6), o último orbital a ser ocupado é o orbital  $\pi$ , e é comumente chamado de HOMO (do inglês *highest occupied molecular orbital*). O orbital seguinte, que está totalmente desocupado, é chamado de LUMO (do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*). Esses orbitais são os orbitais de fronteira e são essenciais para entender a eletrônica orgânica.

A medida que a cadeia polimérica aumenta, o número de orbitais ocupados e desocupados também aumenta, e, como consequência, o espaçamento energético entre esses orbitais começa a diminuir (Figura 7). Segundo a teoria de Hückel, há menos sobreposição entre os orbitais não hibridizados  $p_z$  no HOMO do butadieno do que no HOMO do eteno, o que implicaria que o HOMO do butadieno é mais antiligante e, portanto, mais energético do que o do eteno. Da mesma forma, há uma maior sobreposição entre os orbitais não hibridizados  $p_z$  no LUMO do butadieno

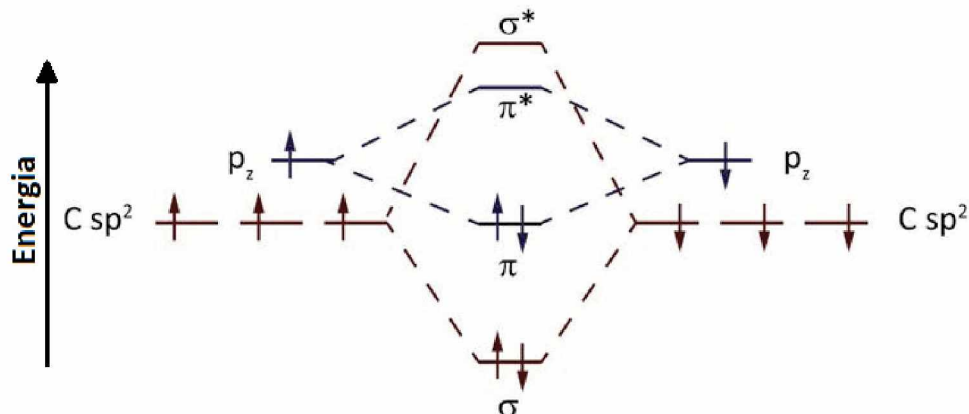


Figura 6 – Diagrama de energia dos orbitais em uma ligação dupla entre átomos de carbono. As setas representam os spins dos elétrons que ocupam os orbitais. Como os elétrons são férmions, o princípio de exclusão de Pauli só permite que cada orbital seja ocupado por elétrons de spins opostos. Adaptado de [42].

do que no LUMO do eteno, isso implica que o LUMO do butadieno é mais ligante (menos antiligante) do que o LUMO do eteno, resultando em estados de menor energia. Finalmente, obtêm-se, após um elevado grau de polimerização, níveis contínuos de energia bastante similares às bandas de valência e de condução em materiais cristalinos. Na teoria de bandas do estado sólido, é mostrado que entre as bandas de valência e de condução existe uma região chamada de banda proibida, onde transições eletrônicas não são permitidas. A largura da banda proibida é a diferença de energia entre a borda da banda de condução e a borda da banda de valência e é conhecida como *band gap*, ou, *energy gap* [43].

Similarmente, em polímeros conjugados, existe um *gap* de energia de valor  $E_g$  separando a banda de valência (HOMO), gerada pela superposição dos orbitais  $\pi$  da banda de condução (LUMO), gerada pela superposição dos orbitais  $\pi^*$ .

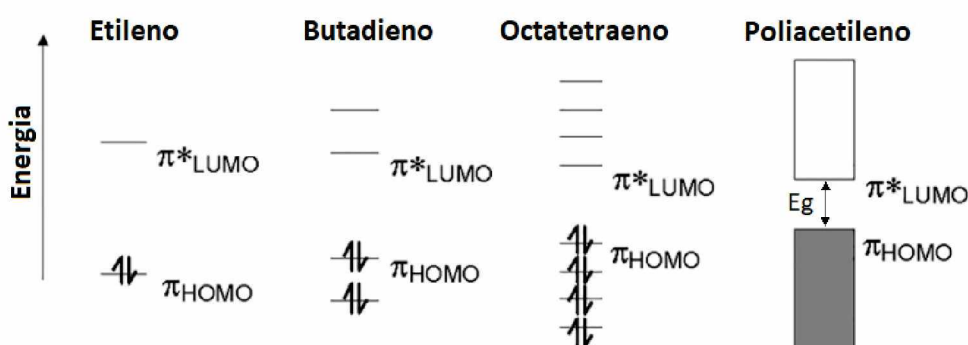


Figura 7 – Representação esquemática dos níveis energéticos dos orbitais de fronteira. Observe que o número de orbitais ocupados e desocupados é proporcional ao número de ligações duplas alternadas presentes na cadeia (etileno  $N=1$ , butadieno  $N=2$ , octatetraeno  $N=4$  e polietileno  $N=\infty$ ). Adaptado de [40].

## 2.2 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS

### 2.2.1 Éxcitons

Apesar dos polímeros possuírem bandas muito similares à semicondutores inorgânicos, o comportamento das excitações eletrônicas nesses materiais é um pouco diferente. Em materiais semicondutores, geralmente, a energia térmica à temperatura ambiente não é suficiente para promover uma excitação de um elétron presente na banda de valência para a banda de condução ( $k_B T < E_g$ ). Para que isso ocorra, esse elétron precisa absorver um fóton de energia  $E \geq E_g$ . Ao ser promovido para um estado excitado, o elétron libera uma vacância na banda de valência, conhecida como buraco. O elétron mantém uma interação de longo alcance com o buraco deixado por ele, através de uma força coulombiana, gerando um estado ligado conhecido como éxciton. Em materiais inorgânicos, o acoplamento entre átomos vizinhos na estrutura cristalina é forte, formando uma estrutura altamente organizada. Esses materiais, possuem constantes dielétricas maiores que materiais orgânicos (no caso do silício  $\epsilon \approx 12$ , enquanto que, em materiais poliméricos  $\epsilon \approx 3$ ) causando uma diminuição na energia de ligação do éxciton. Por sua vez, materiais orgânicos apresentam uma estrutura mais desorganizada e moléculas mais fracamente acopladas [44].

Éxcitons formados em semicondutores inorgânicos são do tipo Wannier-Mott<sup>1</sup>, possuem uma fraca energia de ligação, podendo ser facilmente dissociados. Devido a isso, quando uma excitação eletrônica ocorre num semicondutor inorgânico, o par elétron-buraco é facilmente separado pelas vibrações térmicas do material em temperatura ambiente, resultando em cargas livres (Figura 8a) [46]. Em materiais orgânicos, os éxcitons são do tipo Frenkel<sup>2</sup> (Figura 8b). As fracas interações moleculares nesses materiais, localizam o éxciton em uma molécula. Consequentemente, a interação coulombiana entre o par elétron-buraco nesse caso é muito maior, portanto, para que haja dissociação do éxciton em cargas livres, faz-se necessária a presença de um campo elétrico suficientemente intenso [47]. Um dos principais desafios para obtenção de células solares orgânicas eficientes é a dissociação, em cargas livres, desses éxcitons fortemente ligados.

### 2.2.2 Arquitetura e Constituintes

As primeiras células solares a base de polímeros começaram a surgir no início dos anos 80. Esses dispositivos primitivos eram construídos com uma estrutura conhecida como sanduiche

<sup>1</sup> Os éxcitons Wannier-Mott são normalmente encontrados em cristais semicondutores com *band gaps* pequenos e altas constantes dielétricas, mas também foram identificados em líquidos, como o xenônio líquido e possuem uma fraca energia de ligação, na ordem de  $10^{-3}$  eV [45].

<sup>2</sup> Éxcitons do tipo Frenkel são encontrados em materiais com constantes dielétricas baixas. Devido a fraca interação molecular nesses materiais os éxcitons ficam localizados numa pequena região e possuem altas energias de ligação na ordem de 0,5 a 1,0 eV.



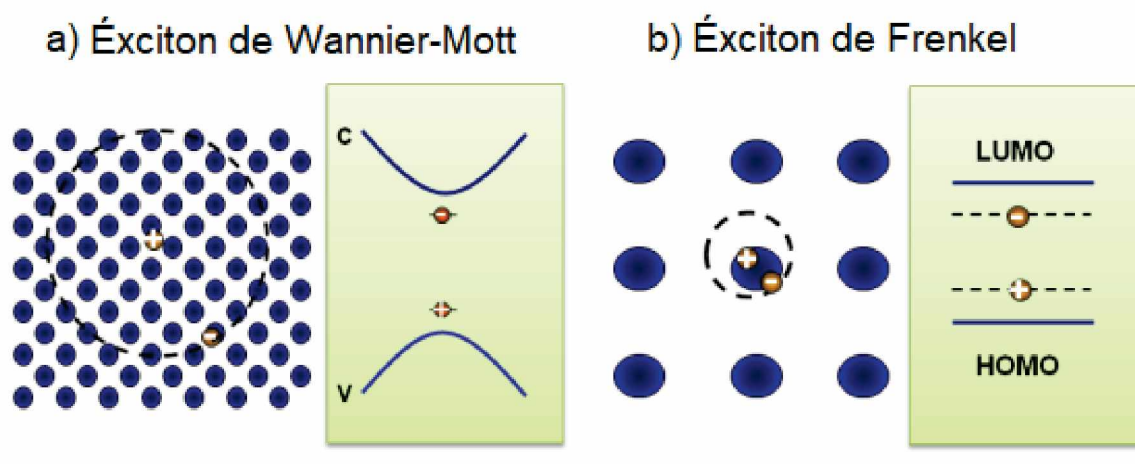


Figura 8 – Esquema comparativo entre tipos de éxcitons em semicondutores. Veja que o raio do éxciton de Wannier-Mott se estende por várias moléculas de uma rede, isso faz com que a interação coulombiana entre o par elétron-buraco seja bem menos intensa. Um éxciton de Frenkel possui um raio muito menor, fica localizado em apenas uma molécula, conseqüentemente, nesse caso, a interação coulombiana é muito maior. Adaptado de [48]

ou monocamada. Basicamente, tinha-se um polímero “prensado” no meio de dois eletrodos de funções trabalho diferentes [49, 50]. O problema é que, nesse caso, os pares elétron-buraco gerados na camada ativa após a absorção da luz, só poderiam ser dissociados na interface entre o polímero e os respectivos eletrodos. Éxcitons tem um tempo de vida limitado, portanto, podem percorrer distâncias limitadas dentro do dispositivo antes que a recombinação ocorra. Devido a isso, dispositivos de monocamada não conseguem atingir eficiências significativas, pois, a maioria das cargas geradas recombinam antes de atingir os eletrodos [47]. Na época, a eficiência desses dispositivos não passava de 0,1 %.

Já em 1986, Tang publicou o primeiro artigo que mostrava a possibilidade de se obter eficiências acima de 1% utilizando uma camada ativa com dois materiais orgânicos com afinidades eletrônicas diferentes [31]. Esse tipo de dispositivo ficou conhecido como heterojunção em bicamada (Figura 9b). Nesses dispositivos a dissociação dos éxcitons ocorreria na interface entre dois materiais orgânicos com propriedades elétricas distintas, formando um tipo de junção p-n, comum em células inorgânicas. No caso do dispositivo fabricado por Tang, foi utilizado como material do tipo p a ftalocianina (doador de elétrons) e um derivado de perileno (PV) como material do tipo n (aceitador de elétrons).

Alguns anos depois, Sariciftci et al. [52] observaram que elétrons são transferidos de um polímero para um fulereno de forma ultra-rápida (na ordem de picosegundos), muito mais rápido do que qualquer processo de recombinação, aumentando drasticamente a eficiência de geração de cargas livres. Com isso, os fulerenos tornaram-se os materiais aceitadores mais utilizados

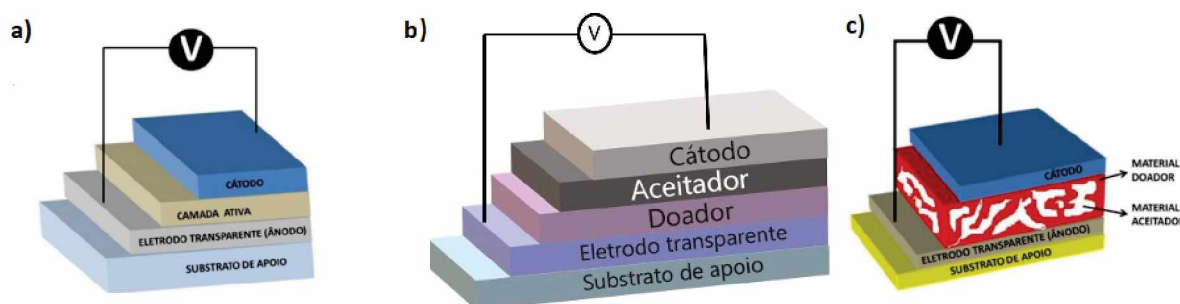


Figura 9 – A figura representa os diferentes tipos de arquitetura que podem ser encontradas em OPVs. a) monocamada [51], b) heterojunção em bicamada e c) heterojunção de volume (BHJ - *Bulk Heterojunction*) [51]. Geralmente, para a função de eletrodo transparente (ânodo), utiliza-se um óxido metálico (ITO). Como eletrodo metálico (cátodo), o alumínio ou cálcio são as opções mais comuns.

em dispositivos de heterojunção. Entre os fulerenos mais utilizados temos o  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  e seus derivados PCBM e  $PC_{71}BM$  respectivamente (ver Figura 10). É importante notar que é essencial que a formação dos éxcitons ocorra perto da interface polímero:fulereno, pois, nesses materiais, os comprimentos de difusão do éxciton são extremamente curtos, da ordem de 6 a 8 nm. Isso significa que, éxcitons formados longe da interface recombinariam antes de alcançá-la [50].

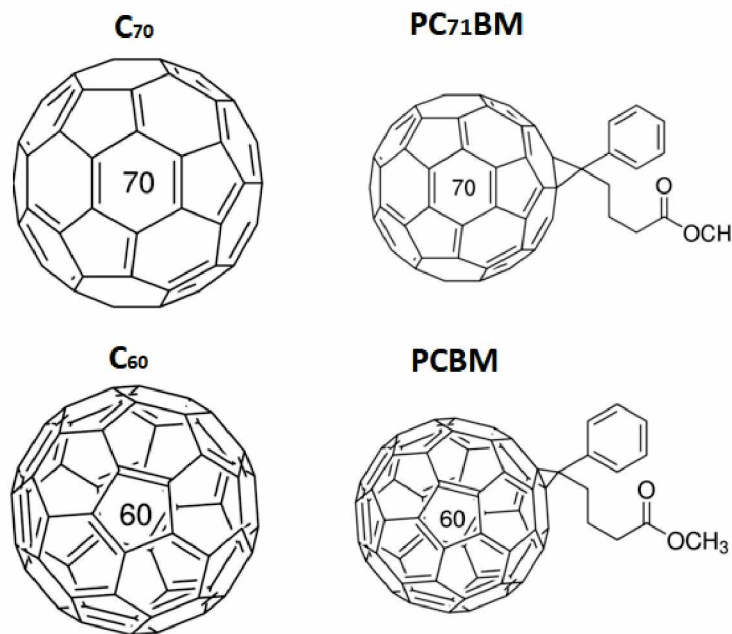


Figura 10 – Estrutura química dos fulerenos a esquerda e de seus derivados à direita. Adaptado de [53].

A estrutura em bicamada causa um pequeno paradoxo na produção de OPVs. A camada ativa deve ser suficientemente espessa para promover uma boa absorção da luz incidente. Porém, ao mesmo tempo, isso causa a formação de éxcitons longe da interface doador:aceitador. Para



resolver esse problema, foi criado o conceito de heterojunção em volume (Figura 9c) [54]. Nesse tipo de arquitetura, têm-se uma blenda de dois materiais como camada ativa do dispositivo. Geralmente utiliza-se uma mistura de um material polimérico (doador) e um fulereno (aceitador). Desse modo, é possível obter interfaces doador:aceitador em toda a camada ativa, facilitando a dissociação de éxcitons. Existem alguns fatores limitantes nesse tipo de arquitetura. É extremamente importante que a morfologia final seja boa o suficiente para promover a dissociação de éxcitons em qualquer região da camada ativa, além disso, é necessário que seja formado um caminho contínuo, para que as cargas livres alcancem os respectivos eletrodos. Essa é uma tarefa bastante difícil, que, geralmente, limita a eficiência dos dispositivos [55].

Atualmente, a heterojunção em volume é a arquitetura mais eficiente e mais utilizada. Além de eficiente, a blenda que forma a camada ativa pode ser processada em solução (desde que a morfologia resultante seja propícia), reduzindo muito os custos de produção do dispositivo [56].

Um dos problemas encontrados ao produzir células de heterojunção em volume é o fato de que fulerenos, além de apresentarem uma baixa eficiência de absorção na faixa do visível, apresentam muita instabilidade morfológica quando expostos à iluminação e altas temperaturas, características que tornam a procura por outros tipos de materiais aceitadores viáveis bastante interessante [57]. Recentemente, a fabricação de dispositivos com aceitadores não-fulerenos aumentou drasticamente, o que têm gerado resultados bastante promissores, por exemplo, em 2020 foi produzido um OPV totalmente polimérico, atingindo uma eficiência de 14% [58]. Dispositivos baseados em não-fulerenos, atualmente, já apresentam maiores eficiências e tempo de vida que seus antecessores usando fulerenos [32]. Além disso, é relativamente fácil alterar o *band gap* e o espectro de absorção desses materiais, tornando possível a presença de um segundo canal de geração de éxcitons dentro do dispositivo. Nesse caso a geração de éxcitons ocorreria tanto no material doador quanto no material aceitador.

## 2.3 CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Foi muito comentado, nas seções anteriores, sobre a eficiência de células solares. Pode-se dizer que a eficiência de um dispositivo eletrônico é o resultado final de diversos outros fatores e processos, e, um bom conhecimento desses fatores é crucial para a criação de dispositivos cada vez mais eficientes. No caso dos fotovoltaicos orgânicos temos os seguintes processos [59]:

1. Fótons incidem na camada ativa do dispositivo, promovendo a formação de éxcitons. Nessa etapa é importante que o material tenha um perfil de absorção ideal para o espectro da luz incidente, de modo a aumentar a eficiência de absorção do dispositivo.
2. Éxcitons começam a difundir pela camada doadora até atingir uma interface doador:aceitador, onde uma rápida dissociação ocorre. Nessa etapa, como foi comentado anteriormente, é

extremamente importante que os éxcitons sejam formados próximos a interface, dentro do limite de comprimento de difusão do éxciton, para que não hajam perdas por recombinação.

3. Após a dissociação, é necessário que haja um campo elétrico interno para guiar as cargas aos respectivos eletrodos. O uso de eletrodos de diferentes funções trabalho fornece o campo elétrico necessário. O campo gerado pode ser considerado uniforme em todo o dispositivo, e é proporcional ao potencial de "built in" [60]:

$$V_{bi} = \frac{\phi_2 - \phi_1}{q}$$

onde  $\phi_2$  e  $\phi_1$  são as funções trabalho dos materiais utilizados nos eletrodos. Nessa etapa a baixa mobilidade dos portadores de carga nos materiais poliméricos limita a eficiência do dispositivo.

4. Finalmente, as cargas são coletadas pelos respectivos eletrodos e transportadas para um circuito externo.

Alguns parâmetros importantes envolvidos nesses processos podem ser obtidos através de medidas elétricas, conhecidas como curvas JxV.

### 2.3.1 Densidade de Corrente de Curto Circuito e Tensão de Circuito Aberto

No escuro, uma célula solar se comporta da mesma forma que um diodo retificador. O comportamento de diodo vem do fato de que, ao aplicar uma tensão externa, a resposta elétrica (corrente) é muito mais intensa em um sentido ( $V > 0$ ) do que no sentido oposto ( $V < 0$ ). Já a característica retificadora aparece devido ao campo intrínseco do dispositivo, proporcional a  $V_{bi}$ . O funcionamento de um diodo é descrito pela equação de Shockley [60, 61]:

$$J(V) = J_0(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1), \quad (2.1)$$

onde  $J_0$  é uma constante, conhecida como densidade de corrente reversa do diodo ou densidade de corrente de saturação e  $V$  é a tensão aplicada por um circuito externo. No caso de um diodo real, deve-se inserir um novo termo na equação:

$$J(V) = J_0(e^{\frac{qV}{nk_B T}} - 1), \quad (2.2)$$

sendo  $n$  o fator de idealidade do diodo. Para  $n = 1$ , têm-se um diodo ideal, e a Equação (2.1) é retomada. Fatores de idealidade maiores que 1 podem estar relacionados a processos de recombinação dentro do dispositivo [62].

Ao ser iluminada, a célula gera uma fotocorrente, e um termo adicional aparece na equação (2.2):

$$J(V) = J_0(e^{\frac{qV}{nk_B T}} - 1) - J_{ph}, \quad (2.3)$$

onde  $J_{ph}$  é a corrente foto gerada. É interessante notar que  $J_{ph}$  se opõe à corrente no escuro, isso ocorre pois os elétrons e buracos foto gerados fluem para contatos opostos, em sentidos contrários à corrente injetada ( $V > 0$ ). Observe também que, a densidade de corrente resultante é simplesmente a soma da corrente no escuro com a corrente foto gerada. Essa relação é conhecida como aproximação de superposição. Quando a tensão aplicada pelo circuito externo é nula ( $V = 0$ ), temos que  $J_{ph} = J_{sc}$ <sup>3</sup> e a Equação (2.3) fica:

$$J(0) = -J_{sc}, \quad (2.4)$$

onde  $J_{sc}$  é a densidade de corrente de curto circuito, um parâmetro importante para a caracterização células solares (ver Figura 11). O módulo da corrente de curto circuito está diretamente relacionado ao perfil de absorção dos materiais da camada ativa, bem como à intensidade da luz incidente no dispositivo [60].

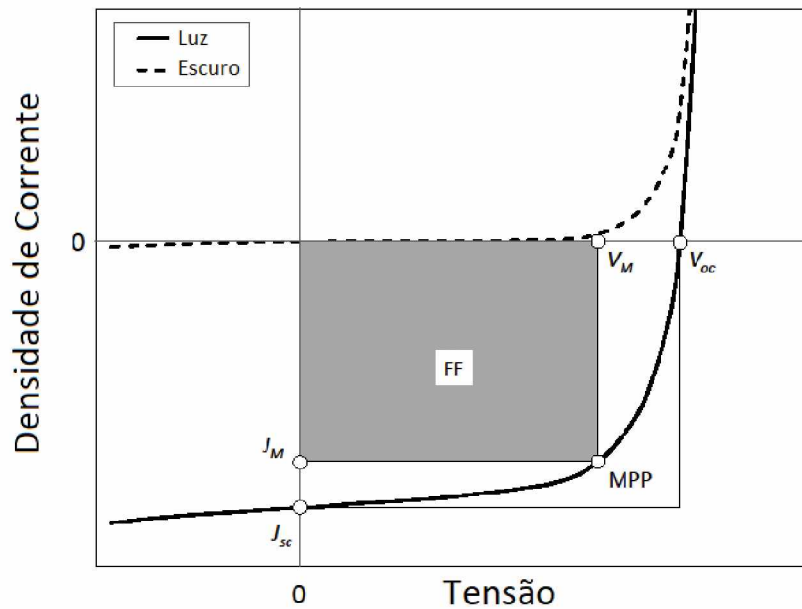


Figura 11 – Na figura temos um plot de Corrente vs Tensão. Observe que quando  $V = 0$ ,  $J(V) = J_{sc}$ , quando  $V = V_{oc}$ ,  $J(V) = 0$ . Veja também que a corrente foto gerada causa um deslocamento da curva no escuro, para baixo do eixo  $x$ . Adaptado de [63].

Em outro limite, quando  $J = 0$ , outro parâmetro bastante importante pode ser obtido. Tomando  $J = 0$  e isolando  $V$  na Equação (2.3), temos [60, 64]:

$$V_{oc} = \frac{nk_B T}{q} \ln\left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1\right), \quad (2.5)$$

onde  $V_{oc}$  é a tensão de circuito aberto (ver Figura 11). Físicamente,  $V_{oc}$  é a maior tensão possível que uma célula pode fornecer, ao variar  $V$  acima do valor de  $V_{oc}$ , o dispositivo começa a consumir energia ao invés de produzir [60].

<sup>3</sup> Essa igualdade só é válida em casos ideais, quando não existem elementos resistivos e nenhum tipo de recombinação no dispositivo. Em situações reais a corrente foto gerada  $J_{ph}$  é sempre maior que a corrente de curto circuito  $J_{sc}$ .

Em 2006, em um estudo realizado por Scharber *et al* [65], foram analisados diferentes dispositivos fabricados numa arquitetura de heterojunção em volume. Todos os dispositivos estudados eram compostos de um derivado de fulereno (PCBM), exercendo a função de material aceitador. Já como material doador, foram utilizados diferentes polímeros para cada dispositivo. Foi mostrado que, para esse tipo de arquitetura, tanto a  $V_{oc}$ , como a  $V_{bi}$  apresentam valores diferentes do esperado (diferença entre a função trabalho dos eletrodos). Ainda foi encontrada, de forma empírica, uma equação que estima a  $V_{oc}$  dos dispositivos:

$$V_{oc} = \frac{1}{q} (|E_{HOMO}^{Doador}| - |E_{LUMO}^{Aceitador}|) - 0.3V, \quad (2.6)$$

onde 0.3 V é um valor obtido empiricamente. Esse é um valor muito particular, e fica restrito a alguns materiais apenas. De forma mais geral a Equação (2.6) fica [66]:

$$V_{oc} = \frac{1}{q} (|E_{HOMO}^{Doador}| - |E_{LUMO}^{Aceitador}| - \Delta) - \frac{k_B T}{q} \ln\left(\frac{n_e n_h}{N_c^2}\right), \quad (2.7)$$

sendo  $n_e$  a densidade de elétrons,  $n_h$  a densidade de buracos na região do fulereno e do polímero,  $N_c$  a densidade de estados de condução no limite da banda de condução do polímero e do fulereno (nesse caso, foi assumido que os dois são iguais) e  $\Delta$  é um termo que está relacionado com a desordem nas regiões do polímero e do fulereno. Essas equações são interessantes, pois, dão uma primeira noção de quais materiais podem formar uma camada ativa eficiente.

### 2.3.2 Fill Factor e Eficiência

Como vimos na seção anterior, os parâmetros  $V_{oc}$  e  $J_{sc}$  são, respectivamente, a tensão e a corrente máxima fornecidas por uma célula solar. No entanto, nesses limites, a potência fornecida é nula ( $P = JV$ ). Por esse motivo, o produto entre  $J_{sc}$  e  $V_{oc}$  é conhecido como a máxima potência teórica, enquanto que:

$$P_m = V_m J_m,$$

é a potência máxima real, onde  $J_m$  é o maior valor da corrente para o qual  $V_m$  é máximo. Define-se o *Fill Factor* (FF) como sendo:

$$FF = \frac{P_m}{V_{oc} J_{sc}} = \frac{V_m J_m}{V_{oc} J_{sc}}, \quad (2.8)$$

o FF é a razão entre a área do retângulo cinza e a área do retângulo branco na Figura 11, e é uma medida da "quadratura" da curva JxV [60, 61, 64].

Outro fator importante é conhecido como PCE ("*Power Conversion Efficiency*"), e é geralmente representado pela letra grega  $\eta$ . Define-se [60, 61, 64]:

$$PCE = \eta = \frac{V_m J_m}{P_s} = \frac{FF V_{oc} J_{sc}}{P_s} \quad (2.9)$$

onde  $P_s$  é a densidade de potência da luz incidente. O PCE é a razão entre a energia gerada pela célula e a energia fornecida pela fonte luminosa, indicando assim, o quão eficiente o dispositivo é para converter energia solar em energia elétrica. Observe também que a eficiência é diretamente proporcional ao FF e aos parâmetros  $J_{sc}$  e  $V_{oc}$ .

### 2.3.3 Modelo de Circuito Equivalente

Em casos não ideais, deve-se considerar as perdas devido aos elementos resistivos dos dispositivos. É possível simular efeitos resistivos utilizando um modelo circuitual, em que a célula, se comporta como um gerador de corrente em paralelo com um diodo, além de uma resistência em série e uma em paralelo (ver Figura 12) [60].

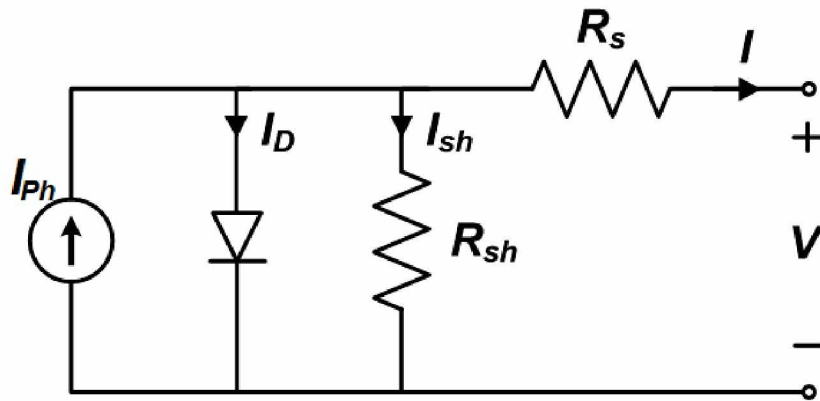


Figura 12 – A figura representa o modelo circuitual, utilizado para modelar o comportamento de uma célula solar. A resistência de *shunt*, em paralelo à célula, representa perdas por vazamento de corrente pelos contatos. Portanto, é bom que o seu módulo seja o maior possível. Já a resistência em série representa perdas devido a resistência dos materiais do dispositivo, principalmente nos contatos entre os eletrodos e materiais orgânicos, bem como na superfície da camada ativa. Sendo assim, é importante que o seu módulo seja o menor possível. Adaptado de [67]

Nesse caso, pela lei dos nós de Kirchoff, a corrente resultante é [67]:

$$I = I_{ph} - I_D - I_{sh}, \quad (2.10)$$

onde  $I_D$  é a corrente no escuro, e vale:

$$I_D = I_0 \left[ e^{\frac{q(V+IR_s)}{nk_B T}} - 1 \right]. \quad (2.11)$$

Substituindo  $I_D$  na Equação (2.10), com  $I_{sh} = \frac{V+IR_s}{R_{sh}}$ , obtêm-se:

$$I = I_{ph} - I_0 \left[ \exp \left( \frac{q(V+IR_s)}{nk_B T} \right) - 1 \right] - \frac{V+IR_s}{R_{sh}}. \quad (2.12)$$



Em termos da densidade de corrente, a Equação (2.12) fica:

$$J = J_{ph} - J_0 \left[ \exp \left( \frac{q(V + Jr_s)}{nk_B T} \right) - 1 \right] - \frac{V + Jr_s}{r_{sh}}, \quad (2.13)$$

onde  $r_s = R_s A$  e  $r_{sh} = R_{sh} A$ . Os valores das resistências podem ser obtidos a partir do coeficiente angular no início e no final da curva característica, obtida sob iluminação [60]:

$$r_{sh} = - \left( \frac{dJ}{dV} \right)^{-1} \Big|_{V=0}; r_s = - \left( \frac{dJ}{dV} \right)^{-1} \Big|_{V=V_{oc}} \quad (2.14)$$

Os efeitos dos elementos resistivos na curva característica podem ser observados na Figura 13.

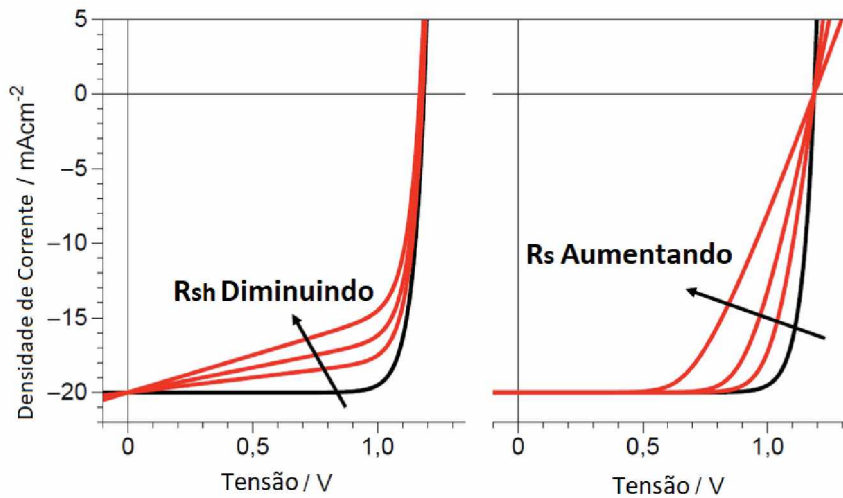


Figura 13 – Na figura temos uma simulação que mostra a mudança do comportamento da curva característica, devido a elementos resistivos. Veja que a  $R_{sh}$  afeta a inclinação da curva no início, próximo à  $V = 0$ , enquanto que,  $R_s$  altera a inclinação no final, próximo à  $V = V_{oc}$ . Adaptado de [68]

Sozinha, quando iluminada, uma célula solar gera tensões entre 0.5 até 1.0 volt, no máximo. São valores muito pequenos para qualquer aplicação prática. Para que seja possível obter tensões razoáveis, as células são conectadas em série, formando um módulo, geralmente contendo entre 28 a 36 células [60]. Para  $N$  células conectadas em série e operando de maneira idêntica, a Equação (2.13) fica [69]:

$$J = J_{ph} - J_0 \left[ \exp \left( \frac{q \left( \frac{V}{N} + Jr_s \right)}{nk_B T} \right) - 1 \right] - \frac{\frac{V}{N} + Jr_s}{r_{sh}} \quad (2.15)$$

Para análise dos dados sob iluminação, foi escrito um programa em linguagem *Python*. Como o foco do trabalho é a análise das curvas no escuro, o programa e os resultados obtidos para as medidas feitas sob iluminação podem ser encontrados no Apêndice A.



## 2.4 DEGRADAÇÃO

Nos últimos anos, foi observado um aumento significativo no número de pesquisas procurando novos materiais para confecção de dispositivos com maiores eficiências. No entanto, é mais raro encontrar estudos que visam estudar a estabilidade desses novos dispositivos [70].

A degradação de dispositivos fotovoltaicos pode ser estudada dentro do laboratório, num ambiente controlado e de forma acelerada (temperaturas elevadas, umidade e iluminação concentrada). Nesse caso, temos testes conhecidos como "*indoor*". Outra forma de estudo de degradação, são os chamados testes "*outdoor*", nos quais a análise dos dispositivos é realizada fora do laboratório, sob efeito de temperatura ambiente, umidade e iluminação natural. Por serem mais lentos, testes *outdoor* são menos utilizados em pesquisas de degradação [71].

Devido a falta de padrões a serem seguidos nos estudos de estabilidade de OPVs, em 2011 foi realizada uma conferência, conhecida como "*International Summit on Organic solar cell Stability*" (ISOS). Com isso, foram criados alguns protocolos e padrões a serem seguidos durante os estudos de degradação, tornando possível comparar e reproduzir estudos de diversos grupos de pesquisa ao redor do mundo [71]. A Tabela 1 apresenta alguns dos protocolos para testes do ISOS.

Tabela 1 – A tabela apresenta alguns dos testes encontrados no protocolo ISOS. Adaptado de [72]. Nesse trabalho utilizamos os protocolos ISOS-D-1, para medidas no escuro e ISOS-O-2 para medidas sob iluminação.

Tipo de teste	ID do teste	Fonte de Luz	Temperatura <sup>a</sup>	Umidade Relativa (UR) <sup>a</sup>	Ambiente
Escuro	ISOS-D-1	Nenhuma	Ambiente	Ambiente	<i>Outdoor</i>
Escuro	ISOS-D-2	Nenhuma	65 °C/85 °C	Ambiente (baixa)	Forno
<i>Outdoor</i>	ISOS-O-1	Simulador Solar	Ambiente	Ambiente	<i>Outdoor</i>
<i>Outdoor</i>	ISOS-O-2	Luz Solar	Ambiente	Ambiente	<i>Outdoor</i>

<sup>a</sup> As condições ambientais são definidas como 23 °C / 50% UR em geral e 27 °C / 65% UR aceitos em países tropicais de acordo com a ISO 291 (2008): *Plastics—Standard atmospheres for conditioning and testing*.

Existem fatores intrínsecos e extrínsecos que influenciam a perda de eficiência em OPVs. A degradação intrínseca pode ocorrer no escuro ou sob iluminação. No escuro, a reorganização molecular faz com que moléculas que formam a camada ativa se separem ao longo do tempo, se rearranjando nas interfaces e criando uma camada que bloqueia a extração de cargas. Numa escala de tempo maior, os materiais que formam a blenda na camada ativa podem ser segregados, piorando a morfologia do material e dificultando a dissociação dos éxcitons [73]. Em OPVs, grande parte da degradação ocorre devido a iluminação, onde o dispositivo perde entre 10% a 50% da eficiência inicial em um curto período de tempo conhecido como período de "*burn-in*" (ver Figura 14). Acredita-se que esse tipo de degradação ocorre devido a dimerização do fulereno quando exposto à radiação solar, bem como o foto-branqueamento da camada ativa [73].

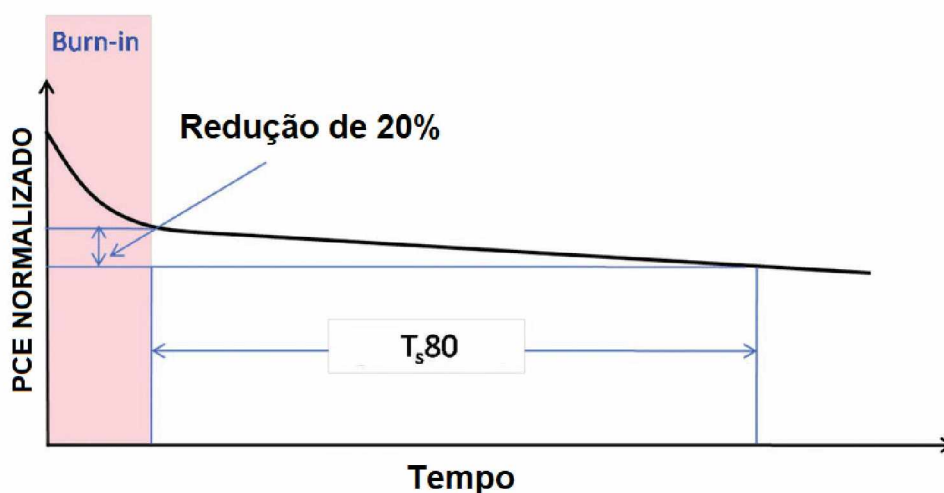


Figura 14 – Na figura temos uma representação genérica de degradação em OPVs. Inicialmente, ao ser iluminado, o dispositivo inicia o processo conhecido como *Burn-in* tendo a eficiência inicial reduzida drasticamente em uma curta escala de tempo. Curiosamente, após o fim do *Burn-in*, o dispositivo ainda retém boa parte de sua eficiência, e começa a degradar mais lentamente. Geralmente, o tempo de vida dos dispositivos é caracterizado pelo parâmetro  $T_{s80}$ . É o tempo necessário para a eficiência cair a 80% do valor após o processo de *Burn-in*. Adaptado de [71]

Extrínsecamente, a exposição do dispositivo à atmosfera causa a oxigenação dos eletrodos, devido a reações com o oxigênio e umidade. É bastante comum encapsular o dispositivo com uma camada protetiva, de modo a evitar o contato com o ambiente externo [74–76].

## 2.5 INJEÇÃO E TRANSPORTE DE CARGAS EM SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

O tópico de injeção e transporte de cargas a partir de eletrodos metálicos é bastante importante na caracterização de dispositivos e novos materiais. A injeção de cargas em semicondutores ocorre através de eletrodos, em uma interface metal:semicondutor. Segundo a teoria de Schottky, quando um metal entra em contato com um semicondutor, ocorre um alinhamento dos níveis de Fermi (potencial eletroquímico no caso em que  $T > 0$ ) desses materiais. O alinhamento ocorre através de trocas de carga através da interface. Com isso uma barreira retificadora de altura ( $\phi$ ) é formada, bloqueando a passagem de elétrons num sentido e favorecendo em outro [60, 77, 78]. A altura da barreira é proporcional a diferença entre a função trabalho do metal e a afinidade eletrônica do semicondutor.

Pode-se dizer que a altura da barreira dita o tipo de injeção presente nos dispositivos. Quando a barreira dificulta a injeção de cargas no material orgânico, têm-se um regime de corrente limitada por injeção (ILC). Para valores elevados de  $\phi$ , elétrons podem atravessar a barreira através de tunelamento, num processo descrito pela teoria de tunelamento de Fowler-Nordheim

(FN). Para valores menores e intermediários de  $\phi$ , o processo de injeção pode ser descrito pelo modelo de emissão termiônica de Richardson-Schottky (RS). Para contatos Ôhmicos, onde a injeção através da barreira é favorecida, a limitação do transporte de cargas ocorre dentro do material orgânico, nesse caso temos um regime de Corrente Limitada por Carga Espacial (SCLC) descrito pela lei de Mott-Gurney [77–80].

### 2.5.1 Tunelamento de Fowler-Nordheim (FN)

A teoria de FN, a priori, foi criada para descrever a injeção de elétrons de metais em sólidos cristalinos. No entanto, essa teoria têm sido utilizada, com sucesso, para descrever a injeção de elétrons em sólidos orgânicos.

O modelo de FN prevê o tunelamento de elétrons através de uma barreira triangular para estados contínuos não ligados, com auxílio de um campo elétrico externo intenso ( $10^5$  V/cm -  $2 \times 10^6$  V/cm). Nessa situação, elétrons com energia  $E < \phi$  podem atravessar a barreira. O campo externo reduz a distância de tunelamento, de modo a aumentar a probabilidade de tunelamento. É importante citar que, o modelo ignora efeitos de carga-imagem, e considera a presença de estados contínuos para onde as partículas podem tunelar [81].

Através da probabilidade de tunelamento, é possível obter a seguinte expressão para a densidade de corrente injetada  $J_{FN}$ :

$$J_{FN} = BE^2 \exp\left(\frac{-4\sqrt{2m^*}\phi^3}{3\hbar qE}\right), \quad (2.16)$$

onde  $m^*$  é a massa efetiva dos elétrons dentro do dielétrico (semicondutor),  $B$  é uma constante de unidade  $A/V^2$  e  $E$  é o campo externo aplicado.

### 2.5.2 Modelo de Richardson-Schottky

Outro modelo muito utilizado para descrever injeção de elétrons em semicondutores é o modelo de Richardson-Schottky para emissão termiônica. Nesse caso, considera-se que um elétron do metal pode ser injetado no semicondutor ao obter energia térmica suficiente para superar a barreira de potencial  $\phi$ . Ignora-se o tunelamento e o espalhamento inelástico antes do elétron atravessar a barreira [78]. Contrário ao modelo de FN, nesse caso, considera-se que efeitos de carga-imagem e o campo externo aplicado reduzem o valor inicial da barreira, facilitando a injeção de cargas no semicondutor.

Quando um elétron está a uma distância  $x$  de um metal, uma carga positiva é induzida na superfície desse metal. A força de atração entre o elétron e a carga induzida deve ser equivalente à força que existiria entre um elétron e uma carga positiva situada em  $-x$  [77]. A carga em  $-x$  é conhecida como carga-imagem e a força atrativa é conhecida como força imagem. Pela lei de

Coulomb, a força de atração entre as cargas é dada por:

$$F = \frac{-q^2}{4\pi(2x)^2\epsilon\epsilon_0} = \frac{-q^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0x^2}, \quad (2.17)$$

onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica do semiconductor. Para mover um elétron do infinito até  $x$ , deve-se realizar um trabalho igual à:

$$W(x) = \int_{\infty}^x F dx = \frac{q^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0x}.$$

Com um campo elétrico externo aplicado, a energia potencial total fica:

$$U(x) = \phi - \frac{q^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0x} - qEx. \quad (2.18)$$

Aplicando a condição  $\frac{dU(x)}{dx} = 0$  na Equação (2.18) obtêm-se a redução causada na barreira devido aos efeitos de carga-imagem e campo externo,  $\Delta\phi$  [77]:

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon\epsilon_0}}. \quad (2.19)$$

Ou seja, quanto maior for o campo externo  $E$ , maior é a redução da barreira. É esse efeito que produz a dependência de  $J$  com  $E$ . O efeito da redução pode ser visto na Figura 15.

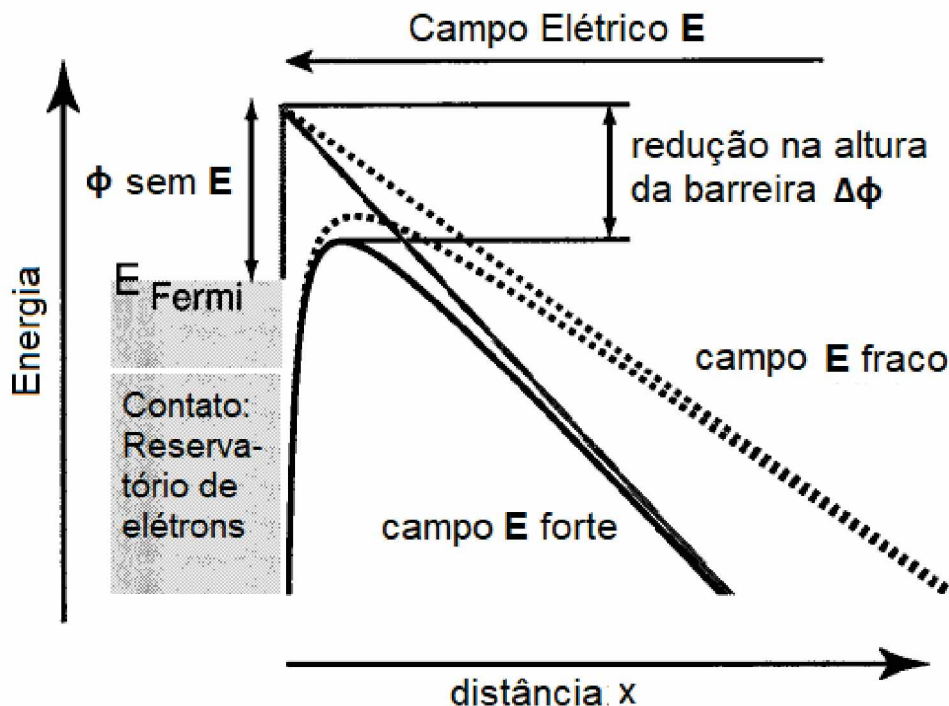


Figura 15 – Esquema representando o efeito Schottky. Um campo externo aplicado reduz o valor inicial da barreira  $\phi$  num valor  $\Delta\phi$ , facilitando a injeção térmica de elétrons dentro do semiconductor. Adaptado de [80].

A expressão para a densidade de corrente é derivada a partir de algumas aproximações [77]:

1. A altura da barreira ( $\phi$ ) deve ser muito maior que  $k_B T$ .
2. O plano de emissão (interface entre o metal e o semiconductor) está em equilíbrio térmico.
3. O fluxo de corrente não altera o equilíbrio térmico no plano de emissão, de modo que é possível assumir a existência de fluxos de corrente em dois sentidos (metal  $\rightarrow$  semiconductor, semiconductor  $\rightarrow$  metal).

Devido à essas aproximações, o fluxo de corrente no semiconductor é proporcional somente à altura da barreira, não dependendo do formato da mesma [77]. Sabendo que os elétrons seguem a distribuição de Fermi, elétrons com energias acima do nível de Fermi no metal são injetados no semiconductor, após terem adquirido a energia térmica necessária. A expressão para a densidade de corrente devido a injeção térmica, considerando os efeitos de carga-imagem e campo externo na barreira fica [77]:

$$J = A^{**} T^2 \exp\left(\frac{-q\phi}{k_B T}\right) \exp\left[\frac{q(\Delta\phi + V)}{k_B T}\right], \quad (2.20)$$

onde  $A^{**}$  é a constante efetiva de Richardson e  $\Delta\phi$  é a redução na barreira dada pela Equação (2.19). A constante efetiva de Richardson pode ser escrita como sendo:

$$A^{**} = \lambda_R A_0, \quad (2.21)$$

onde  $A_0$  é uma constante universal, e vale:

$$A_0 = \frac{4\pi m k^2 q}{h^3} = 1.20 \cdot 10^6 \text{ A m}^{-2} \text{ K}^{-2},$$

e  $\lambda_R$  é um fator de correção específico dos materiais que compõe a interface e, geralmente, assume o valor de 0,5 [82]. Para a obtenção da Equação (2.20), foi considerado que a corrente total é a soma da corrente que flui do metal para o semiconductor e a corrente que flui do semiconductor para o metal [77]. A equação acima pode ser reescrita em termos da densidade de corrente de saturação ( $J_0$ ):

$$J = J_0 \exp\left[\frac{q(\Delta\phi + V)}{k_B T}\right], \quad (2.22)$$

de modo que:

$$J_0 = A^{**} T^2 \exp\left(\frac{-q\phi}{k_B T}\right). \quad (2.23)$$

Quando  $V > \frac{3k_B T}{q}$ , a Equação (2.21) fica [77]:

$$J = J_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right]. \quad (2.24)$$

A Equação (2.23) é a equação característica de um diodo Schottky que se comporta de acordo com o modelo de emissão termiônica. Em situações reais, são observados desvios do comportamento



ideal de emissão termiônica. Dessa forma, para ter uma melhor descrição do fenômeno deve-se inserir na Equação (2.23) um fator de idealidade ( $n$ ):

$$J = J_0 \left[ \exp \left( \frac{qV}{nk_B T} \right) - 1 \right]. \quad (2.25)$$

Para uma descrição ainda mais completa e formal dos processos de injeção e transporte de cargas, deve-se considerar que os efeitos de carga-imagem e tunelamento quântico através da barreira ocorrem de forma simultânea. Além disso, em semicondutores orgânicos, deve-se levar em conta as peculiaridades de um meio aleatório, em que os elétrons se movimentam através de *hopping* entre estados localizados. A abordagem mais formal do problema foi realizada por Arkhipov *et al* [81].

### 2.5.3 Corrente Limitada por Carga Espacial

Quando os contatos metálicos não limitam a injeção de cargas no semicondutor (quando não existem barreiras de injeção), a injeção dos portadores de carga ocorre para qualquer valor de tensão aplicada, levando assim, a uma limitação da corrente devido aos processos de transporte dentro do material orgânico [80].

Supondo que um dos eletrodos metálicos consiga injetar elétrons (ou buracos) de maneira ilimitada no semicondutor (contato Ôhmico), existirá um limite em que o número de portadores de carga injetados superará o número de portadores de carga transportados pelo semicondutor até o outro eletrodo. Nesse limite, o acúmulo de cargas dentro do semicondutor começa a bloquear o transporte dos outros portadores injetados, limitando a corrente [78,80]. Com algumas aproximações e utilizando a equação de Poisson, podemos deduzir uma expressão para a corrente limitada por carga espacial (SCLC). No caso unidimensional temos, para a densidade de corrente total [60]:

$$J(x) = \sigma E(x) + \frac{D_n}{q} \frac{\partial n(x)}{\partial x} - \frac{D_p}{q} \frac{\partial p(x)}{\partial x}, \quad (2.26)$$

onde  $D_n$  e  $D_p$  são as constantes de difusão de elétrons e buracos, respectivamente,  $n(x)$  é a densidade de elétrons,  $p(x)$  é a densidade de buracos e  $\sigma$  é a condutividade, onde:

$$\sigma = \mu_n n(x)q + \mu_p p(x)q, \quad (2.27)$$

onde  $\mu_n$  é a mobilidade dos elétrons e  $\mu_p$  é a mobilidade dos buracos no material. Para simplificar, vamos considerar uma injeção unipolar, ou seja, serão injetados somente elétrons no semicondutor de modo que  $p(x) = 0$ . Além disso, considerando que o campo elétrico é consideravelmente alto próximo ao eletrodo, podemos desconsiderar os termos de difusão na equação (2.26). Com essas simplificações, temos [77, 83, 84]:

$$J(x) = \mu_n n(x)qE(x). \quad (2.28)$$

Agora, podemos utilizar a equação de Poisson para obter a relação entre a densidade de portadores  $n(x)$  e o campo elétrico  $E(x)$ :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0} = \frac{qn(x)}{\epsilon\epsilon_0} \quad (2.29)$$

no caso 1-D:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{dE}{dx}.$$

Com isso, isolando  $n(x)$  na Equação (2.29) temos:

$$n(x) = \frac{\epsilon\epsilon_0}{q} \frac{dE}{dx}. \quad (2.30)$$

Substituindo a Equação (2.29) na Equação (2.28):

$$J = \epsilon\epsilon_0\mu_n E(x) \frac{dE}{dx},$$

rearranjando os termos e integrando:

$$\int_0^x dx = \frac{\epsilon\epsilon_0\mu_n}{J} \int E(x)dE, \quad (2.31)$$

Resolvendo as integrais, obtêm-se:

$$x = \frac{\epsilon\mu_n}{2J} E(x)^2 + C. \quad (2.32)$$

Utilizando a condição inicial de que o campo é nulo no eletrodo injetor ( $E(x=0) = 0$ ), temos que  $C = 0$ . Podemos isolar  $E(x)$  na Equação (2.32) e utilizar a relação  $\vec{E}(x) = -\vec{\nabla}V(x)$  para realizar uma última integração:

$$\frac{dV(x)}{dx} = -\sqrt{\frac{2Jx}{\epsilon\mu_n}}, \quad (2.33)$$

com isso, temos:

$$\int_0^V dV(x) = -\int_0^L \sqrt{\frac{2Jx}{\epsilon\epsilon_0\mu_n}} dx, \quad (2.34)$$

onde a integração sobre a variável  $x$  foi levada do ponto de injeção até  $L$ , sendo  $L$  a espessura do semiconductor. Resolvendo as integrais, temos:

$$V = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2J}{\epsilon\epsilon_0\mu_n}} L^{3/2}. \quad (2.35)$$

Elevando os dois lados da Equação (2.35) ao quadrado e isolando  $J$ , obtêm-se equação de Mott-Gurney para corrente limitada por carga espacial:

$$J_{SCL} = \frac{9}{8} \epsilon\epsilon_0\mu_n \frac{V^2}{L^3}. \quad (2.36)$$

Na presença de armadilhas, a descrição do regime SCLC se torna mais complexa. Considerando que as armadilhas se distribuem de forma exponencial no *band gap*, a dependência da corrente em função da tensão fica [78, 85]:

$$J_{SCL} = qN_v\mu \left( \frac{\epsilon\epsilon_0}{qP_0k_B T_c} \right)^l \frac{V^{l+1}}{L^{2l+1}} \quad (2.37)$$

onde  $N_v$  é a densidade de estados de transporte,  $P_0$  é a concentração de armadilhas por unidade de energia e  $l = \frac{T_c}{T}$  de modo que  $T_c$  é um parâmetro com unidade de temperatura, que caracteriza a distribuição exponencial de armadilhas [85]:

$$P(E) = P_0 \exp\left(\frac{-E}{k_B T_C}\right)$$

## 2.5.4 Hopping

Como vimos em seções anteriores, existem algumas diferenças essenciais entre os semicondutores orgânicos e inorgânicos. Em sólidos orgânicos, as moléculas interagem através de forças de Van der Waals (interação fraca), resultando numa estrutura altamente desorganizada, com estados de energia localizados. Devido a isso, a teoria de bandas não descreve bem o comportamento dos elétrons nesses sólidos [47, 78, 79]. Para semicondutores orgânicos não cristalinos, considera-se que o elétron fica altamente localizado em cada molécula da estrutura. Sendo assim, quando influenciado por um campo elétrico externo, o elétron se movimenta na direção do campo através de pequenos saltos termicamente ativados (*hopping*) entre estados localizados [28, 79].

Formalmente, o *hopping*, representa um tunelamento quântico assistido por fônons, devido a isso, há uma forte dependência entre a taxa de *hopping* e a temperatura. Isso ocorre, pois, em altas temperaturas, há uma grande quantidade de fônons disponíveis para auxiliar no tunelamento [28]. Os dois formalismos mais utilizados para descrever as taxas de *hopping* em semicondutores orgânicos são as teorias de Marcus e a teoria de Miller-Abrahams. A taxa de *hopping* na teoria de Miller-Abrahams é descrita como sendo [79]:

$$\nu_{MA} = \begin{cases} \nu_0 \exp(-2\kappa r_{ij}) \exp\left(\frac{-(\epsilon_j - \epsilon_i)}{k_B T}\right) & \epsilon_j > \epsilon_i \\ \nu_0 \exp(-2\kappa r_{ij}) & \epsilon_j < \epsilon_i \end{cases}$$

onde  $\nu_0$  é a frequência de tentativa de salto,  $\epsilon_i$  e  $\epsilon_j$  são as energias dos sítios inicial (i) e final (j),  $r_{ij}$  é a distância entre os sítios i e j e  $\kappa$  é o inverso do raio de localização. Já na teoria de Marcus, têm-se [79]:

$$\nu_M = \frac{I_{if}}{\hbar} \left(\frac{\pi}{k_B T \lambda}\right)^{1/2} \exp\left[\frac{-(\lambda + \epsilon_i - \epsilon_f)^2}{4k_B T \lambda}\right]$$

onde  $I_{if}$  é uma integral de transfêrencia entre os sítios i e f e  $\lambda$  é a energia de reorganização.

É importante comentar que a equação da teoria de Marcus é uma expressão semiclássica e é válida somente em regimes de baixa frequência ( $\omega\hbar \ll k_B T$ ), e desconsidera efeitos quânticos como o tunelamento de elétrons de um estado para o outro nesse regime. Existem, atualmente, modelos mais refinados que consideram que esses efeitos são válidos em qualquer regime de frequência. Por exemplo, formalismo Marcus-Levich-Jortner considera os efeitos de tunelamento e os modos vibracionais dos elétrons em altas frequências ( $\omega\hbar \gg k_B T$ ) na taxa de *hopping* [86].

# CAPÍTULO 3

---

## MÉTODO EXPERIMENTAL

---

O presente capítulo tem como objetivo explicar a forma de obtenção das curvas características estudadas. É importante citar que o painel fotovoltaico utilizado para obtenção das curvas é comercial. Portanto, por motivos de propriedade intelectual da empresa, não há informações sobre a constituição dos materiais que compõe a sua camada ativa.

### 3.1 OBJETIVO

Esse trabalho tem como objetivo estudar a estabilidade de um painel solar comercial composto por células orgânicas, através de medidas realizadas no escuro. Geralmente, essa análise é realizada através de medidas num painel exposto à iluminação, de modo que é possível extrair a eficiência (PCE) diretamente, de modo que, medidas no escuro geralmente servem como um estudo complementar. Medidas realizadas sob iluminação em ambientes *outdoor*, apresentam alguns desafios, já que não é possível controlar a intensidade da luz incidente no painel estudado. Além disso, alguns fatores externos limitam a eficiência de coleta de luz nesses ambientes, como por exemplo a poeira na superfície dos painéis [87]. Devido a esses fatores, a replicabilidade das medidas experimentais fica comprometida.

Com a análise das curvas no escuro é possível obter parâmetros interessantes como, por exemplo, a mobilidade elétrica, resistência em série, corrente de saturação e fatores de idealidade. Veremos que a análise desses parâmetros permite entender de forma mais detalhada

como ocorre a degradação das células estudadas. Os modelos utilizados para realizar os ajustes foram desenvolvidos no século passado, com o objetivo de modelar a injeção e transporte de cargas em semicondutores inorgânicos. Mesmo assim, podem e são utilizados com sucesso para caracterizar semicondutores orgânicos. Dessa forma, tanto os métodos experimentais, quanto os métodos teóricos, utilizados nessa e na próxima seção para a caracterização de um painel composto por células orgânicas, podem ser replicados para os painéis comerciais de silício.

### 3.2 OBTENÇÃO DAS CURVAS $J \times V$

Todas as medidas apresentadas nesse trabalho foram efetuadas num painel fotovoltaico, composto por células orgânicas conectadas em série, situado no terraço do prédio de Ciências Exatas da UFPR (ver Figura 16). O painel foi adquirido através de um projeto de Pesquisa e Desenvolvimento da Copel (PD 2866-0470/2017), numa parceria com a empresa SUNEW, spin off do CSEM Brasil, localizada em Belo Horizonte-MG.



Figura 16 – Painel em que foram realizadas as medidas elétricas apresentadas no trabalho. O painel estudado possui uma área ativa de  $1056 \text{ cm}^2$ , com 32 células solares conectadas em série, formando um módulo.



Todas as medidas foram efetuadas no período da noite, em dias sem chuva, de modo a evitar acidentes e facilitar a coleta de dados. Para coleta de dados, utilizamos o protocolo ISOS O-2 para medidas no claro e o protocolo ISOS D-1 para medidas no escuro (ver Tabela 1). Porém, fatores como temperatura e umidade, sofreram variações de acordo com o clima de Curitiba. Para obter as curvas  $I \times V$ , utilizamos a fonte Agilent E3643A, representada na Figura 17. A fonte utilizada fornece tensões num intervalo de 0 a 35V na função *Low*, chegando a 60V na função *High*, sendo que o intervalo escolhido para efetuar as medidas foi de 0 a 30V.

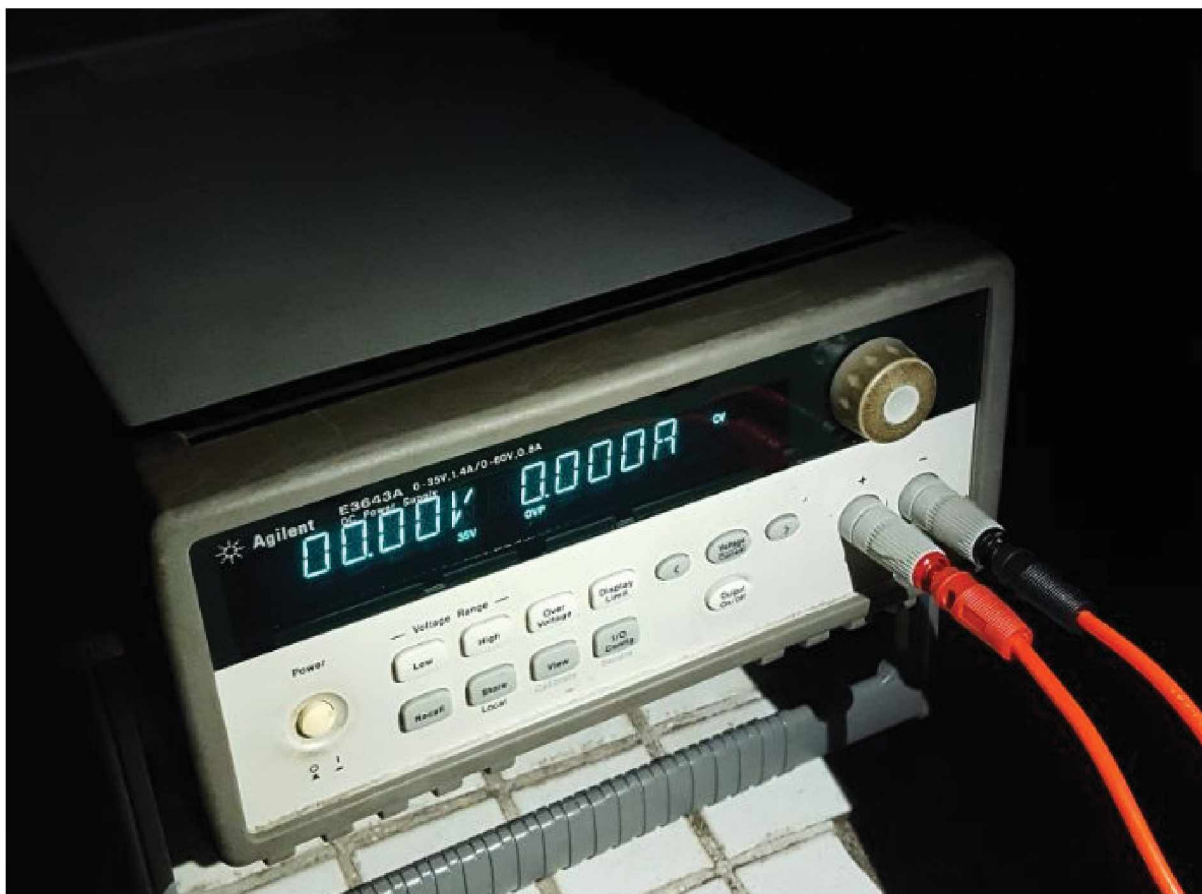


Figura 17 – Fonte utilizada para a realização das medidas elétricas (Agilent E3643A).

Após conectar a fonte numa rede elétrica externa, basta conectar os seus cabos nos respectivos terminais do painel solar. Com a fonte conectada ao painel, a medida é feita variando a tensão lentamente até o intervalo escolhido observando as variações na corrente. Finalmente, os dados coletados são transferidos para um software de análise dados. No software, divide-se a corrente obtida pela área ativa da célula, de modo a obter a densidade de corrente em função da tensão aplicada. Os dados coletados podem ser observados na Figura 18.

É possível, de forma qualitativa, fazer algumas especulações sobre o comportamento das curvas apresentadas na Figura 18. Observe a diferença entre a curva obtida no dia 19 de março e a curva obtida no dia 08 de junho (Figura 19a). No dia 19 de março, observa-se que a corrente cresce muito mais rapidamente, atingindo valores muito maiores do que é observado no

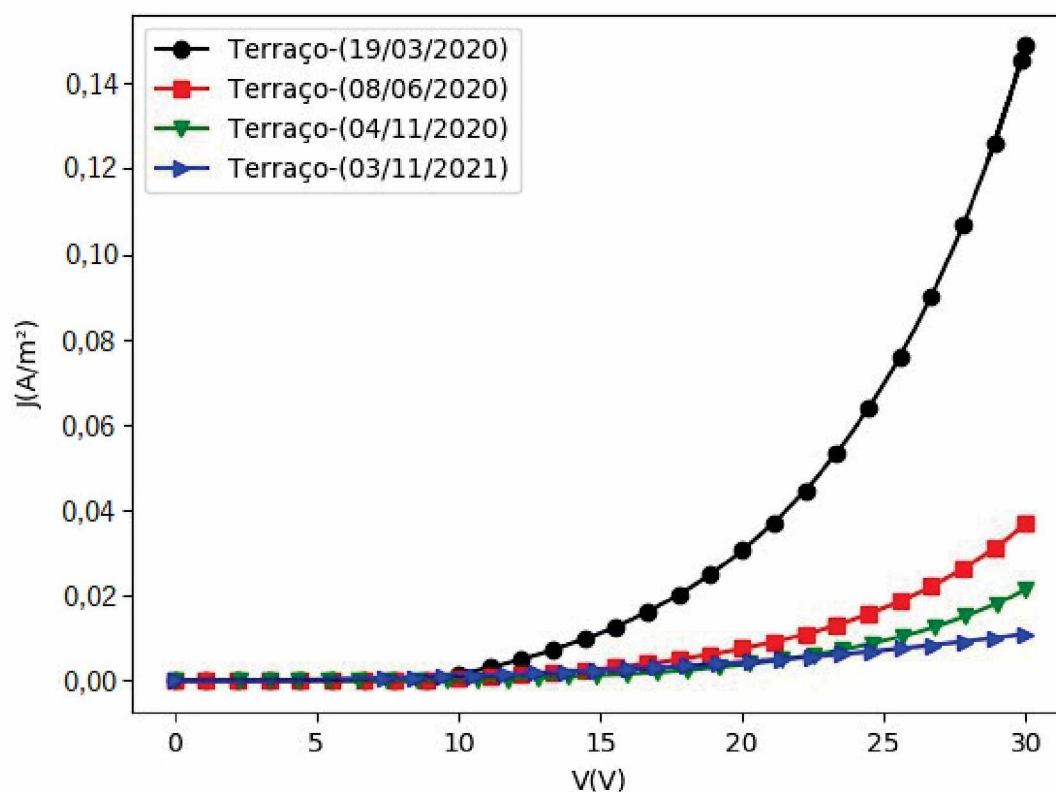


Figura 18 – Curvas características  $J \times V$  obtidas através das medidas realizadas no painel solar do terraço. As medidas foram realizadas no período da noite, seguindo os protocolos de teste ISOS D-1.

dia 08 de junho. Por se tratar de uma célula comercial, é pouco provável que a diferença entre as curvas tenha sido causada por algum mecanismo de degradação num período tão curto de tempo. Como foi comentado no capítulo anterior, é esperado que exista uma forte dependência entre os mecanismos de transporte e a temperatura. Em março (fim do verão e começo do outono), a temperatura média no dia da medida era de 24°C. Em junho, próximo ao início do inverno, a temperatura média no dia da medida era de 17°C [36].

No período da noite, no momento em que as medidas foram efetuadas, a diferença de temperatura era ainda maior. No dia 19 de março, os dados foram coletados com uma temperatura de 20°C. Já no dia 08 de junho, a temperatura no horário em que a medida foi realizada era de apenas 12°C [36]. Sendo assim, é esperado que a mudança de temperatura seja a causa da diferença de comportamento observado nas curvas. Já no caso da curva obtida no dia 03 de novembro de 2021, é provável que a baixa resposta elétrica tenha sido causada por algum mecanismo de degradação.

Os dados que compõem a curva do dia 04 de novembro de 2020, foram obtidos numa

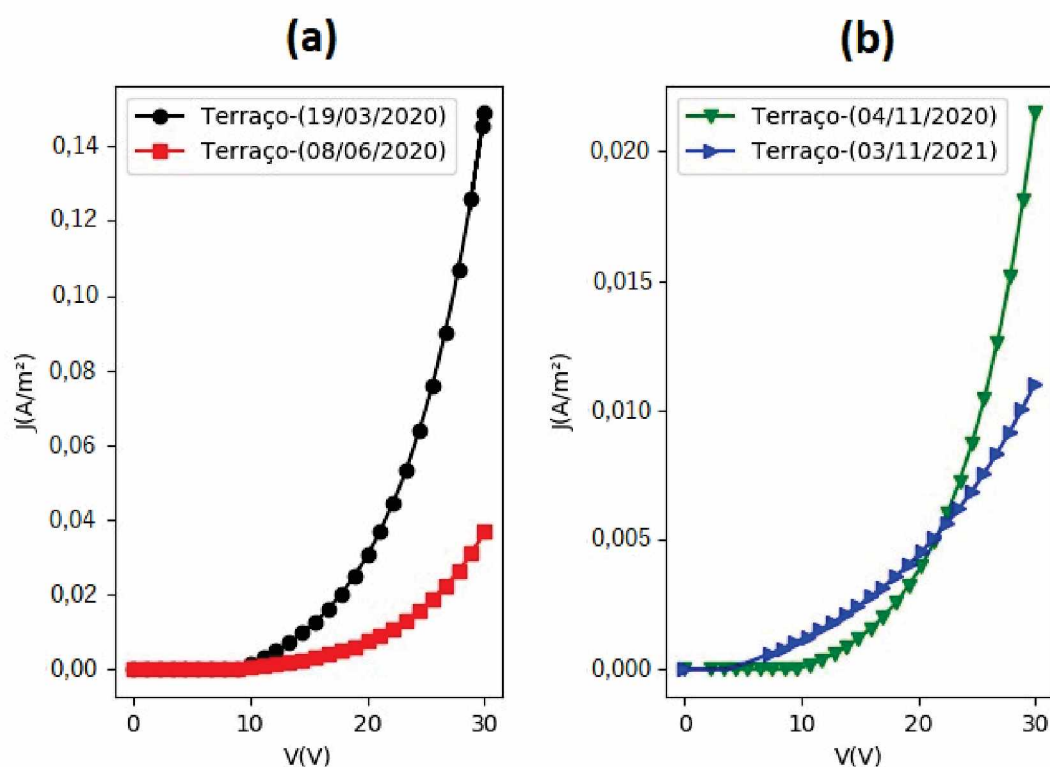


Figura 19 – Comparativo entre as curvas medidas em diferentes dias para fins de análise qualitativa. Em (a) é provável que a diferença entre as curvas seja causada pela diferença de temperatura nos dias de medida, pois o tempo entre as medidas é muito curto para que seja possível observar alguma degradação. Em (b) a diferença entre o formato das curvas é evidente, sendo essa diferença um possível indicador de degradação.

temperatura de 10°C, valor muito menor que o observado no dia 03 de novembro de 2021, quando fazia 19°C. Pela lógica anterior, seria esperado que a medida realizada sob efeito de temperaturas maiores apresentasse maiores valores de densidade de corrente. No entanto, pode ser visto na Figura 19b que o comportamento contrário é observado, indicando um possível sinal de degradação na célula.

# CAPÍTULO 4

---

## ANÁLISE DOS DADOS COLETADOS

---

Serão abordados, nesse capítulo, os métodos utilizados para realizar os ajustes teóricos das curvas apresentadas no capítulo anterior. Por fim, os parâmetros obtidos através dos ajustes serão apresentados e discutidos, de forma que seja possível entender a influência desses parâmetros no funcionamento da célula e como relacioná-los com algum tipo de degradação.

### 4.1 ESCOLHA DOS MODELOS

Foram apresentadas, em capítulos anteriores, algumas das equações que são utilizadas para modelar injeção ou transporte de cargas em semicondutores. Para que seja escolhido o modelo mais adequado, é interessante estudar de forma mais detalhada o comportamento das curvas experimentais. Vamos utilizar como primeiro exemplo, a Equação (2.36) para transporte limitado por carga espacial. Nesse caso, temos um regime em que a corrente varia de forma quadrática em função da tensão aplicada ( $J \propto V^2$ ). Aplicando o logaritmo dos dois lados da Equação (2.36), temos:

$$\log(J_{SCL}) = \log\left(\frac{9 \varepsilon \varepsilon_0 \mu}{8 L^3}\right) + 2 \log(V), \quad (4.1)$$

dessa forma, de acordo com a Equação (4.1), se nossos dados experimentais variam de acordo com o regime de corrente limitada por carga espacial, é esperado que num *plot* em uma escala



*log-log*, tenha-se uma região em que o coeficiente angular da reta tangente à curva (inclinação) seja igual a 2, como é ilustrado na Figura 20.

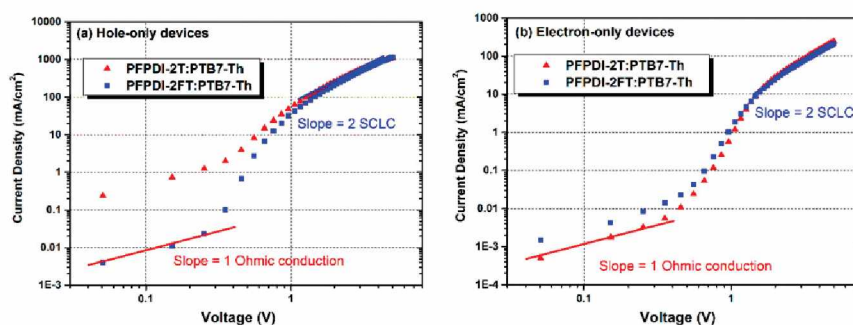


Figura 20 – Na figura temos exemplos de *plots* extraídos de um artigo. Nos *plots* temos a densidade de corrente em função da tensão aplicada em escala *log-log*. Veja que na região em que a inclinação da reta é igual à 1, têm-se um regime de transporte do tipo Ôhmico ( $J \propto V$ ). Da mesma maneira, na região em que a inclinação da reta é igual à 2, observa-se um regime de corrente limitada por carga espacial ( $J \propto V^2$ ). Ter a inclinação dois é uma condição imprescindível, mas ela não é totalmente definitiva para dizer se o regime é realmente SCLC. A dependência de  $J$  com  $L$  seria a prova final. Retirado de [88].

No caso dos dados coletados nesse projeto, a condição de inclinação igual a dois só foi observada em um dos *plots* (Figura 21d). Dessa forma, fica evidente que a Equação (2.35) não deve descrever bem o restante dos conjuntos de dados (Figura 21a, b e c).

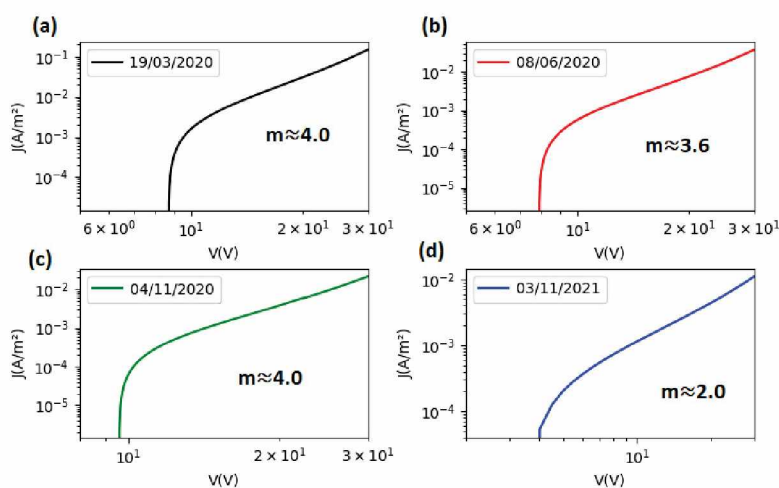


Figura 21 – Plots dos conjuntos de dados extraídos das medidas realizadas na célula solar estudada. Os gráficos estão em escala *log-log*. Os coeficientes angulares  $m$  foram extraídos utilizando a função *linear fit* do programa *Origin*. Em (d) foi observado uma inclinação igual à 2, indicando que há um regime de transporte limitado por carga espacial. Coeficientes maiores que 2 indicam a presença de um regime de corrente limitada por carga espacial controlado por armadilhas com distribuição exponencial (Equação 2.37) e não serão tratados nesse trabalho.



Outro fator importante que pode ser considerado na hora de encontrar o melhor modelo para ajuste, é o coeficiente de determinação ( $R^2$ ). O coeficiente de determinação é uma medida estatística de quão próximos os dados estão da linha de regressão ajustada e possui valores entre 0 e 1. Geralmente, valores de  $R^2$  próximos à 1 indicam que o modelo utilizado é um bom ajuste para os dados observados experimentalmente, por exemplo, se  $R^2 = 0,35$  somente 35% dos dados são explicados pelo modelo ajustado. Em áreas de pesquisa como ciências exatas, é esperado que o  $R^2$  seja o mais próximo possível de 1, enquanto que em áreas de ciências sociais, valores abaixo de 0,5 são mais comuns e aceitáveis [89].

Na figura abaixo, podemos ver claramente que a Equação (2.35) não ajusta adequadamente as curvas de 2020:

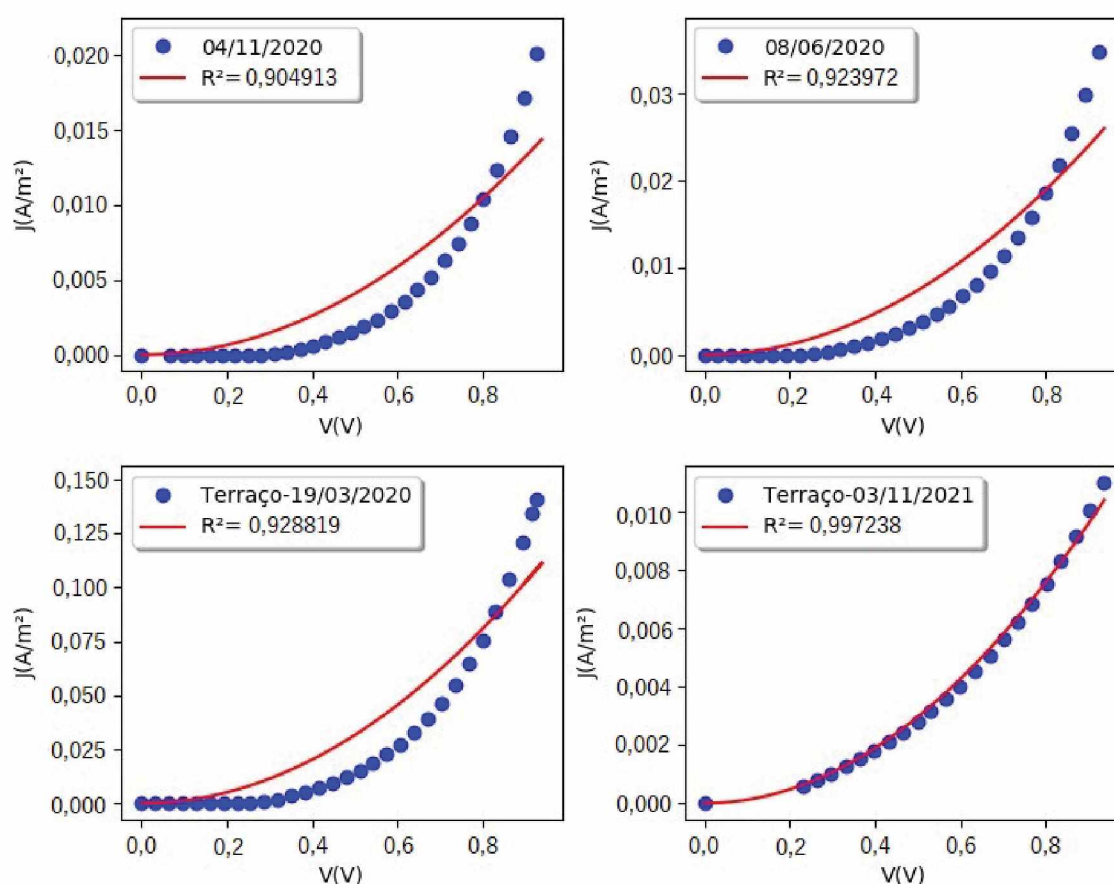


Figura 22 – Tentativas de ajustes a partir da Equação (2.36), realizados em todas as curvas experimentais. Observe a relação entre os coeficientes ( $R^2$ ) e a qualidade dos ajustes. Veja também que o melhor ajuste, como esperado, foi obtido para a curva de 2021.

Para o restante das curvas, o ajuste teórico foi efetuado com sucesso utilizando a equação de Richardson-Schottky (Equação 2.24), pois foi possível observar uma reta em um *plot* numa escala semi-logarítmica, o que indica um crescimento exponencial (ver Figura 23).

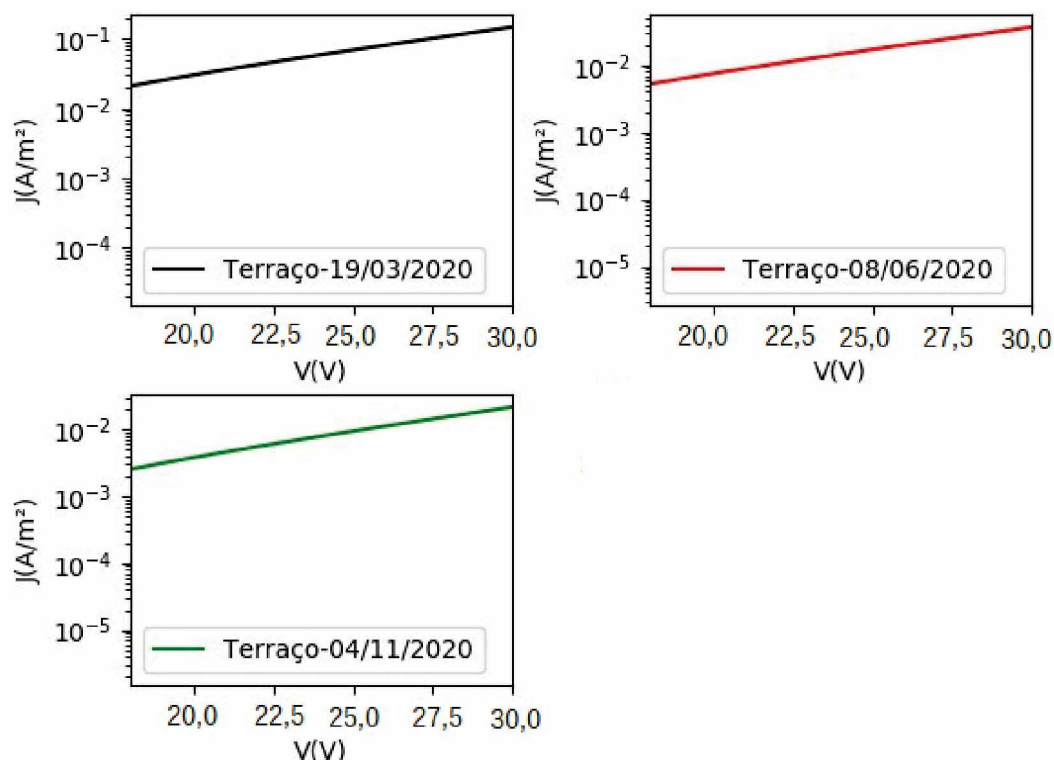


Figura 23 – Curvas experimentais da Figura 18 que apresentaram um comportamento linear na escala semi-logarítmica, indicando um crescimento exponencial comportamento típico de um diodo no escuro.

## 4.2 PROGRAMA CRIADO PARA REALIZAR OS AJUSTES

Para realizar os ajustes e a representação gráfica das curvas ajustadas foi criado um programa, escrito na linguagem de programação *Python*. O código do programa utilizado está disponível no Apêndice B. Para explicar melhor como foram realizados esses ajustes, foi criado um fluxograma resumindo as funções exercidas pelo programa (Figura 24).

Basicamente, o programa utiliza o Método dos Mínimos Quadrados (MMQ) para encontrar a melhor função que ajusta uma curva experimental. O programa lê um arquivo fornecido pelo usuário, com os dados experimentais que serão analisados. Depois disso, deve-se definir variáveis  $x$  e  $y$  com base nos dados fornecidos, essas serão as variáveis experimentais. Depois disso, deve-se definir a função teórica com os parâmetros que serão obtidos durante o ajuste. O MMQ consiste em minimizar o valor de um resíduo. O resíduo é definido como a diferença entre a função experimental  $y$  e uma função teórica, ou seja, o melhor ajuste é obtido quando o resíduo for igual à zero (função teórica igual à função experimental). Para mais detalhes ver o Apêndice B.

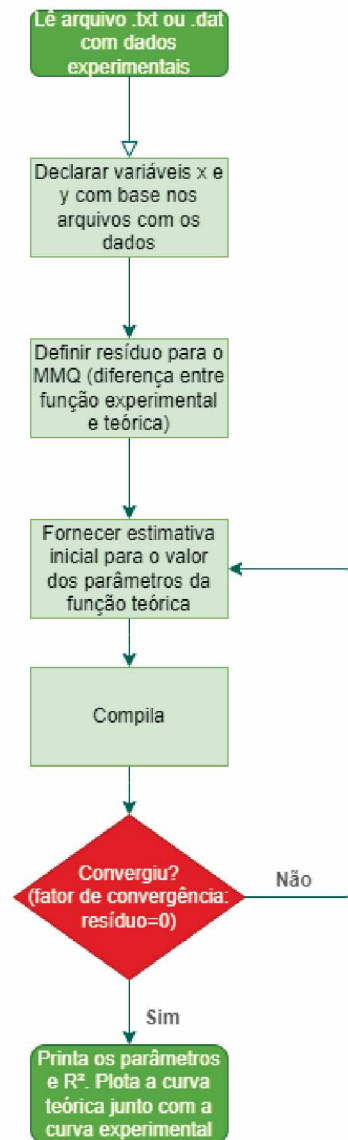


Figura 24 – Fluxograma resumindo as funções exercidas pelo programa criado.

### 4.3 AJUSTE TEÓRICO: MODELO DE EMISSÃO TERMIÔNICA

Como foi comentado na seção anterior, o modelo utilizado para o ajuste das curvas que apresentaram comportamento exponencial foi o modelo de emissão termiônica (Equação 2.24), onde foi considerado um elemento resistivo ( $R_s$ ), conectado em série com o diodo. Dessa forma, a Equação (2.24) fica:

$$J = J_0 \left[ \exp \left( \frac{q(V - JAR_s)}{nk_B T} \right) - 1 \right], \quad (4.2)$$

onde  $A$  é a área efetiva da célula solar e  $R_s$  é o valor da resistência em série. Lembrando que:

$$J_0 = A^{**} T^2 \exp \left( \frac{-q\phi}{k_B T} \right),$$

de modo que:

$$\phi = \frac{k_B T}{q} \ln \left( \frac{A^{**} T^2}{J_0} \right), \quad (4.3)$$

para o valor da constante modificada de Richardson, como não conhecemos os materiais que compõe a interface, utilizamos o valor genérico de  $\lambda_r = 0,5$  na Equação (2.21). Portanto,  $A^{**} = 6 \cdot 10^5 \text{ Am}^{-2} \text{ K}^{-2}$ . Os parâmetros obtidos ao ajustar a Equação (4.2) nas curvas experimentais se encontram na Tabela 2 e as curvas ajustadas estão representadas gráficamente na Figura 25.

Tabela 2 – Parâmetros obtidos através dos ajustes. Os valores de temperatura foram medidos.

Data	$J_0$ (A/m <sup>2</sup> )	$\phi$ (eV)	$n$	$R_s A$ ( $\Omega \text{ m}^2$ )	$T$ (K)	$R^2$
19/03/2020	$6,6 \cdot 10^{-4}$	0,81	6,3	0,49	293	0,9993
08/06/2020	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,82	6,7	1,7	285	0,9994
04/11/2020	$5,8 \cdot 10^{-5}$	0,84	6,0	3,1	283	0,9992

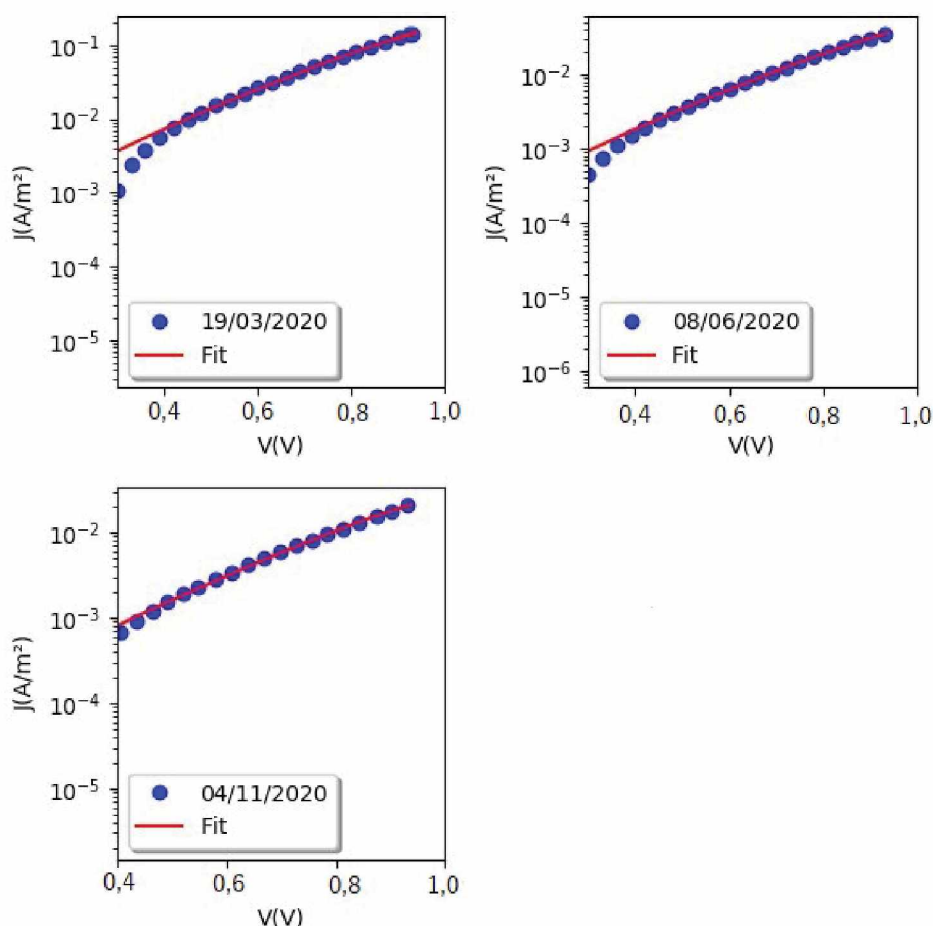


Figura 25 – Ajustes realizados nas curvas experimentais, representados em escala semi-log. Para realizar os ajustes, foi utilizada a Equação (4.2). veja que a tensão foi dividida pelo número de células presentes na associação do painel analisado, desse modo foi possível obter os valores dos parâmetros para os componentes individuais da associação.

Os parâmetros  $J_0$ ,  $n$  e  $R_s$  foram obtidos de forma direta a partir do ajuste. O parâmetro  $\phi$  foi calculado a partir da Equação (4.3). É importante citar que, geralmente, medidas elétricas são realizadas em laboratório, onde é feita a análise da resposta elétrica de uma célula isolada. No nosso caso, as medidas foram realizadas num painel com 32 células conectadas em série. Os valores das resistências e fatores de idealidade contidos na Tabela 2 foram obtidos através de um ajuste, em que a tensão aplicada foi dividida pelo número de células na associação ( $N = 32$ ). Considerando que todas as células do painel operam de maneira idêntica, é possível obter o valor da associação dos parâmetros:

$$r'_s = 32 \cdot r_s; n' = 32 \cdot n \quad (4.4)$$

A discussão do significado desses parâmetros será realizada em seções posteriores.

#### 4.4 AJUSTE TEÓRICO: CORRENTE LIMITADA POR CARGA ESPACIAL

Como vimos anteriormente, a última curva obtida apresentou características de transporte limitado por carga espacial. Desse modo, para o ajuste, foi utilizado um modelo circuital proposto por Koehler *et. al* [90]. No modelo, temos a célula atuando como um diodo, em paralelo com uma resistência ( $R_{sh}$ ) e em série com uma resistência  $R$  que é proporcional ao efeito de carga espacial no sistema, como mostra a Figura 26. Com isso, a expressão para a densidade de corrente

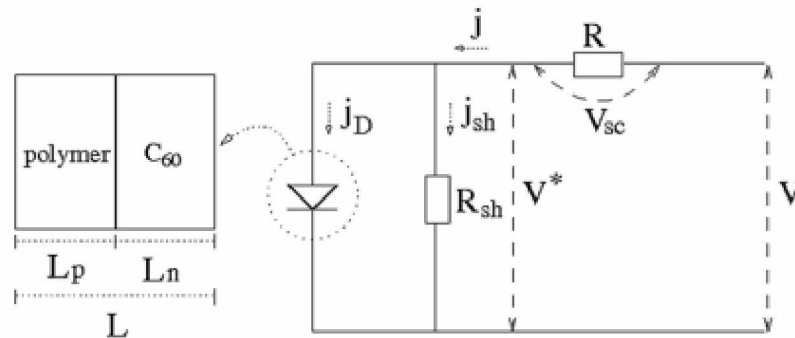


Figura 26 – Representação esquemática do circuito utilizado para modelar a resposta elétrica da célula no regime de corrente limitada por carga espacial. No artigo, o modelo foi aplicado para uma célula com arquitetura de bicamada, porém, o modelo pode ser estendido para heterojunções de volume com algumas restrições. Retirado de [90]

fica [90]:

$$j = j_{sh} + j_0 \left( \exp \left[ \frac{q}{kT} (V - V_{sc}) \right] \right), \quad (4.5)$$

onde  $j_{sh}$  é a densidade de corrente de *shunt*:

$$j_{sh} = \frac{V - V_{sc}}{R_{sh} A} \quad (4.6)$$



e  $V_{sc}$  é a queda de potencial causada pela resistência  $R$ :

$$V_{sc} = \frac{\sqrt{8jL^3}}{3\mu_{eff}\varepsilon}, \quad (4.7)$$

onde  $\mu_{eff}$  é a mobilidade efetiva do sistema, observe também que  $V_{sc} = V_{sc}(j)$ . Conhecendo a espessura ( $L$ ) da amostra, temperatura e a constante dielétrica ( $\varepsilon$ ), podemos determinar os parâmetros  $j_0$ ,  $R_{sh}A$  e  $\mu_{eff}$ . Realizando o ajuste na curva do dia 03/11/2021, foi possível obter os seguintes resultados:

Tabela 3 – Parâmetros obtidos através dos ajustes realizados na curva medida no dia 03/11/2021. Os valores de temperatura foram medidos. Para realizar os ajustes, foram utilizadas duas equações diferentes. A Equação (2.36) é a Lei de Mott-Gurney para o modelo de corrente limitada por carga espacial. Já a Equação (4.4) é proveniente de um modelo circuital utilizado para representar o regime de corrente limitada por carga espacial. Para o cálculo de  $\mu_{eff}$  foi utilizado  $L = 200$  nm e  $\varepsilon = 3$ .

Equação	$j_0$ (A/m <sup>2</sup> )	$\mu_{eff}$ (m <sup>2</sup> /Vs)	$R_{sh}A$ ( $\Omega$ m <sup>2</sup> )	$T$ (K)	$R^2$
Eq. (4.4)	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-12}$	56,6	292	0,9902
Eq. (2.36)	–	$3,2 \cdot 10^{-12}$	–	292	0,9971

É importante destacar que a mobilidade efetiva ( $\mu_{eff}$ ), principalmente em heterojunções de volume, é uma função bastante complicada de  $\mu_p$ ,  $\mu_n$  e  $r$ , onde  $\mu_p$  é a mobilidade dos buracos ao longo do polímero,  $\mu_n$  é a mobilidade dos elétrons ao longo do fulereno e  $r$  é a constante de recombinação de Langevin [90]. Desse modo, nossa análise deve ficar restrita aos valores da corrente de saturação  $j_0$  e aos valores de  $R_{sh}A$  [90]. Também foi feito um ajuste utilizando a Equação (2.36) apresentada no Capítulo 2. Os parâmetros obtidos e a representação gráfica dos ajustes estão representados na Tabela 3 e na Figura 27, respectivamente.

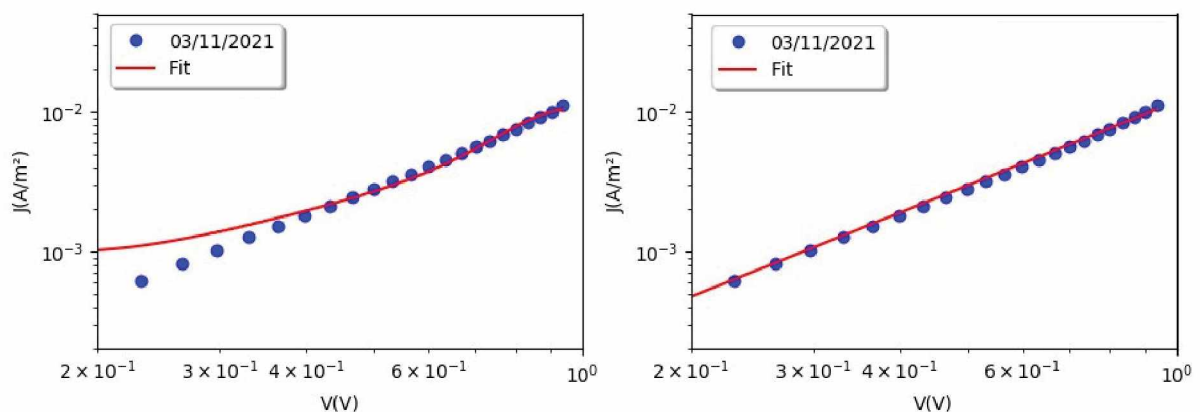


Figura 27 – A figura a esquerda representa, graficamente, o ajuste realizado a partir da Equação (4.4). A figura a direita representa o ajuste, realizado no mesmo conjunto de dados, utilizando a Equação (2.35). Os dois gráficos estão em escala *log-log*.

Pelo fato de não conhecermos as especificações de fabricação da célula estudada, foram utilizados valores estimados para a espessura ( $L$ ) e constante dielétrica do material ( $\epsilon$ ).

## 4.5 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Vamos iniciar a discussão com a análise da mudança do comportamento entre as curvas medidas em 2020 e 2021 (Figura 19). Como foi visto, o transporte de cargas nos dispositivos fotovoltaicos pode ser limitado por:

- injeção, de modo que uma barreira de potencial ( $\phi$ ) limita a injeção de cargas no material.
- baixa mobilidade, de modo que efeitos dentro do material orgânico limitam o transporte das cargas até o outro eletrodo.

Comparando a curva que foi obtida no dia 04/11/2020 (última medida do ano de 2020), com a curva obtida no dia 03/11/2021 (medida realizada 1 ano depois), foi possível observar uma transição entre um transporte limitado por injeção, para um transporte limitado por carga espacial. Essa transição entre regimes de transporte é bastante comum de ser observada, porém, para diferentes faixas de tensão aplicada. Como vimos, campos externos diminuem a altura da barreira presente no contato entre um metal e um semicondutor. Ao aplicar altas tensões, observa-se uma redução significativa na altura dessa barreira, consequentemente, há um aumento no número de portadores de carga injetados no semicondutor. Se o número de portadores injetados torna-se muito maior que o número de portadores coletados, ocorre um acúmulo de cargas na região do semicondutor e a corrente deixa de ser limitada por injeção e passa a ser limitada pela presença de carga espacial [85, 91]. Porém, nas curvas aqui apresentadas, essa mudança foi observada para uma mesma faixa de tensão aplicada, indicando a influência de algum fator externo como causa da mudança de regime.

A mudança de regime pode ser explicada por um aumento considerável na resistência em série, causada por uma degradação na morfologia da camada ativa da célula. Nesse caso, há uma diminuição da mobilidade efetiva dos portadores de carga injetados, fazendo com que o número de cargas injetadas seja menor que o número de cargas coletadas. Nessa situação, ocorre um acúmulo de cargas dentro do dispositivo e uma mudança de regime é observada. Na Tabela 2 podemos observar um aumento gradual da resistência em série do dispositivo ao longo do tempo, partindo da primeira medida até a terceira medida. Isso corrobora com a teoria de uma degradação progressiva na morfologia da camada ativa que levou a uma mudança de regime. Para confirmar essas suposições, seria necessário realizar uma análise experimental mais profunda, através de medidas ópticas.

Os parâmetros obtidos através dos ajustes realizados utilizando a Equação (4.2) (Tabela 2) confirmam as afirmações feitas na análise qualitativa das curvas. A corrente de saturação é um

parâmetro importante, pois é uma medida da recombinação nos dispositivos [92]. O módulo de  $J_0$  aumenta em função da temperatura e é inversamente proporcional à qualidade dos materiais que compõe os dispositivos analisados, de modo que é possível ligar altos valores de  $J_0$  com células menos eficientes [90]. Os valores obtidos para a corrente de saturação no escuro ( $J_0$ ) seguem um padrão esperado e previsto na literatura, pois foi observado uma redução nos valores de  $J_0$  conforme a temperatura diminui.

Ao contrário dos valores obtidos para  $J_0$ , os valores de  $\phi$  não seguiram o padrão esperado (diretamente proporcional à  $T$ ). Porém, houve pouca variação entre uma medida e outra. Também é importante comentar que, por não termos informações sobre os materiais que compõe a célula estudada, é impossível comparar os valores obtidos teoricamente com os valores experimentais de  $\phi$ . Essa mudança fora do padrão pode ser causada pela oxidação do contato. Estudos mostram que a presença de oxigênio nos contatos aumenta a altura da barreira de Schottky ( $\phi$ ), aumentando as características retificadoras do dispositivo [93, 94].

Outro parâmetro bastante importante é o fator de idealidade  $n$ . O valor de  $n$  é uma medida de quão próximo o diodo estudado (célula solar) está de um diodo ideal. Existe também, uma relação entre o valor de  $n$  e tipos de recombinação na interface [62, 95]. Podemos ver na Tabela 2 que nossos valores para  $n$  são aproximadamente seis vezes maiores que 1. Esse desvio pode ser explicado por alguns fatores externos, como resistência em série, inhomogeneidades na espessura do filme analisado e não-uniformidade na morfologia interfacial [95]. Lembrando que foi feita uma aproximação de que as 32 células do painel operam e degradam de maneira idêntica. Essa aproximação pode ser uma possível causa dos valores elevados de  $n$ . Realisticamente, cada célula da associação degrada e opera de maneiras diferentes.

Finalmente, vemos que o valor da resistência em série ( $R_s$ ) aumentou consideravelmente entre uma medida e outra. Sabe-se que  $R_s$  é um parâmetro que está relacionado com a resistência dos materiais ao fluxo de corrente [60]. Desse modo, é desejado que o valor de  $R_s$  seja o menor possível para evitar perdas. Valores elevados de  $R_s$  diminuem a eficiência dos dispositivos [60].

Avançando a discussão para os parâmetros representados na Tabela 3, é bastante complicado chegar a alguma conclusão pois temos somente uma medida para analisar. Parâmetros como  $\mu_{eff}$ ,  $j_0$  e  $R_{sh}$  são muito importantes na caracterização de dispositivos. Por isso, será feita uma análise superficial. Como foi comentado, a análise do parâmetro  $\mu_{eff}$  fica bastante complicada em dispositivos com mais de uma camada (bicamada e heterojunção em volume). Essa complicação ocorre pois nesses tipos de arquitetura, os portadores de carga interagem com materiais de diferentes propriedades entre os dois eletrodos. Elétrons possuem uma mobilidade muito pequena quando comparada com a mobilidade dos buracos na camada polimérica, da mesma forma, buracos possuem uma mobilidade muito pequena na camada de fulereno. Essa diferença de mobilidades gera uma corrente bipolar no dispositivo e a descrição teórica se torna difícil. Em dispositivos bicamada (Figura 9b), em que a interface entre um material e outro é bem delimitada e fixa, a análise se torna um pouco mais fácil. Em heterojunções de volume

(Figura 9c), a situação se torna bem mais complicada, pois nesse caso há uma blenda entre os dois materiais formando um caminho percolado até os eletrodos [90]. Ainda assim, é importante citar que a redução de  $\mu_{eff}$  é um indicador da degradação das propriedades de transporte.

Apesar da dificuldade de análise do parâmetro  $\mu_{eff}$ , se tivéssemos mais medidas, seria possível relacionar a eficiência da célula com os parâmetros  $j_0$  e  $R_{sh}$  [90]. Anteriormente, já foi explicada a função do parâmetro  $j_0$ , porém nada foi comentado sobre a resistência de *shunt*. A resistência  $R_{sh}$ , é um componente que fica em paralelo com a célula solar (Figura 26), por isso, é importante que o seu módulo seja o maior possível para que não hajam vazamentos de corrente indesejados [60]. Valores pequenos de  $R_{sh}$  geralmente estão ligados a problemas de manufatura dos dispositivos, e causam reduções na eficiência pois promovem um caminho alternativo para a corrente fotogerada [96]. Também foi possível observar uma boa concordância entre os resultados obtidos com os diferentes modelos Equação (2.36) e Equação (4.4).



# CAPÍTULO 5

---

## CONCLUSÃO

---

### 5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho, vimos como realizar medidas e caracterizar um painel solar em condições reais de funcionamento. Todas as medidas apresentadas foram realizadas no escuro, sob condições ambiente de acordo com o especificado pelo protocolo ISOS. Medidas de Corrente x Tensão ( $J \times V$ ) são relativamente fáceis de serem realizadas e podem proporcionar resultados bastante promissores. O estudo de curvas obtidas no escuro é mais simples, pois os resultados obtidos não dependem da intensidade de luz incidente, de modo que as medidas podem ser feitas com relativa reprodutibilidade. Houve algumas restrições na análise de resultados pelo fato de que as células analisadas são comerciais. Dessa forma, não conhecemos os materiais que as compõe.

Foi possível observar uma mudança de comportamento na resposta elétrica do painel após um ano de uso, onde houve uma transição de corrente limitada por injeção para uma limitação de transporte. Essa mudança pôde ser explicada por um aumento na resistência em série do dispositivo analisado. O aumento na resistência reduziu a mobilidade das cargas injetadas no dispositivo, fazendo com que o número de portadores injetados fosse maior que o número de portadores coletados, gerando assim uma região de carga espacial.

Os ajustes teóricos nas curvas experimentais forneceram parâmetros importantes para a caracterização do painel. O melhor ajuste para essas curvas foi obtido pelo modelo de Richardson-Schottky, para um diodo que segue o modelo de emissão termiônica. Os parâmetros obtidos para



o primeiro ano de medidas (2020) revelam que não houve variações fora do comum, o que indica que não houve nenhuma degradação significativa no dispositivo analisado nesse período. Dos parâmetros obtidos, somente a barreira de Schottky ( $\phi$ ) apresentou variações fora do esperado. Essas variações podem ter sido causadas pela oxidação dos eletrodos metálicos, fator que causa um aumento na altura da barreira.

A curva medida após o período de 1 ano apresentou um comportamento diferente, onde foi observado um comportamento de corrente limitada por carga espacial ( $J \propto V^2$ ). Nessa curva, foram feitos ajustes com modelos distintos. Um desses modelos considera um circuito equivalente, com a célula solar agindo como um diodo, em paralelo com uma resistência  $R_{sh}$  e uma resistência em série  $R_s$ , sendo que a resistência em série é proporcional ao efeito de carga espacial. O outro modelo que ajustou a curva com sucesso foi a clássica equação de Mott-Gurney para corrente limitada por carga espacial. A partir desses modelos foi possível extrair a mobilidade efetiva dos portadores de carga dentro da célula, fator bastante importante para a caracterização de materiais. Infelizmente, por falta de mais medidas, não foi possível extrair nenhuma informação adicional.

De forma geral, apesar das limitações, foi possível obter resultados bastante interessantes através de medidas simples. A principal dificuldade de realizar testes em condições reais de funcionamento, é o tempo necessário para observar mudanças de comportamento no dispositivo. Em laboratório, num ambiente controlado, as células são expostas a um envelhecimento mais rápido, de forma que a análise fica mais prática.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ficam, como sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar mais medidas de  $J \times V$  no escuro, para observar a mudança nos parâmetros apresentados na tabela 3.
- Realizar mais medidas de  $J \times V$  sob iluminação para detectar alguma correlação entre os parâmetros obtidos no escuro e no claro.
- Realizar mais medidas de  $J \times V$  variando a temperatura artificialmente (em ambiente controlado) para analisar os efeitos de temperatura nos parâmetros e no comportamento das curvas.
- Aplicar os modelos apresentados e discutidos em outros dispositivos.
- Investigar, experimentalmente, as causas do aumento na resistência em série do dispositivo estudado.

---

## REFERÊNCIAS

---

- [1] United Nations, Sustainable Development Goals, Climate Change. [www.un.org/sustainabledevelopment/climate-change/](http://www.un.org/sustainabledevelopment/climate-change/). Acesso em: 24/09/2021.
- [2] BP, Statistical Review of World Energy. [www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html](http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html). Acesso em: 24/09/2021.
- [3] Our World in Data, Energy Mix, 2019. [www.ourworldindata.org/energy-mix](http://www.ourworldindata.org/energy-mix). Acesso em: 24/09/2021.
- [4] Columbia, Global Energy Consumption in Fraction, 2020. <http://www.columbia.edu/~mhs119/EnergyConsump/>. Acesso em: 24/09/2021.
- [5] Union of Concerned Scientists, Environmental Impacts of Hydroelectric Power, 2013. [www.ucsusa.org/resources/environmental-impacts-hydroelectric-power](http://www.ucsusa.org/resources/environmental-impacts-hydroelectric-power). Acesso em: 24/09/2021.
- [6] Scientific American, CO<sub>2</sub> Emissions Will Break Another Record in 2019 . [www.scientificamerican.com/article/co2-emissions-will-break-another-record-in-2019/](http://www.scientificamerican.com/article/co2-emissions-will-break-another-record-in-2019/). Acesso em: 24/09/2021.
- [7] J. Fanzo e C. Davis. The effect of climate change across food systems: Implications for nutrition outcomes. *Global Food Security*, 18:12–19, 2018.
- [8] IMBIE. [www.imbie.org/news/press/media-pack-2020/](http://www.imbie.org/news/press/media-pack-2020/). Acesso em: 24/09/2021.
- [9] National Centers for Environmental Information, Global Climate Change Indicators . [www.ncdc.noaa.gov/monitoring-references/faq/indicators.php#warming-climate](http://www.ncdc.noaa.gov/monitoring-references/faq/indicators.php#warming-climate). Acesso em: 24/09/2021.
- [10] IEA (2021), Global Energy Review 2021, IEA, Paris. [www.iea.org/reports/global-energy-review-2021](http://www.iea.org/reports/global-energy-review-2021). Acesso em: 25/09/2021.

- [11] IRENA, Renewable energy statistics 2021. [www.irena.org/publications/2021/Aug/Renewable-energy-statistics-2021](http://www.irena.org/publications/2021/Aug/Renewable-energy-statistics-2021). Acesso em: 25/09/2021.
- [12] SOLARMAX TECHNOLOGY, The History of Solar Power:Solar Energy in Ancient Times. [www.solarmaxtechnology.wordpress.com/2012/11/13/the-history-of-solar-power-solar-energy-in-ancient-times/](http://www.solarmaxtechnology.wordpress.com/2012/11/13/the-history-of-solar-power-solar-energy-in-ancient-times/). Acesso em: 25/09/2021.
- [13] V. Smil. *Energy: A Beginner's Guide*. Beginner's Guides. Oneworld Publications, 2006.
- [14] A.E. Becquerel. Memoire sur les effets d'electricites produits sous l'influence des rayons solaires. *Comptes Rendus*, 9:561–567, 1839.
- [15] Solar Cell Central, Early History of Solar. [solarcellcentral.com/history\\_page.html](http://solarcellcentral.com/history_page.html),note = Acesso em: 25/09/2021,.
- [16] A. Einstein. Über einen die erzeugung und verwandlung des lichtet betreffenden heuristischen gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 322(6):132–148, 1905.
- [17] R.M. Eisberg e R. Resnick. *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles [By] Robert Eisberg and Robert Resnick*. Wiley, 1974.
- [18] Light-sensitive electric device. Russel Shoemaker Ohl, Patent US2402662A, 1946. Acesso em: 14/06/2019.
- [19] APS, April 25 of 1954: Bell Labs Demonstrates the First Practical Silicon Solar Cell. <https://www.aps.org/publications/apsnews/200904/physicshistory.cfm>. Acesso em: 25/09/2021.
- [20] D. M. Chapin e C.S. Fuller *et al.* A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, 25(5):676–677, 1954.
- [21] Forbes, How Much Do Solar Panels Cost? <https://www.forbes.com/advisor/home-improvement/average-cost-of-solar-panels/>. Acesso em: 18/03/2022.
- [22] S. William e J. Q. Hans. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3):510–519, 1961.
- [23] J.F. Geisz e R.M. France *et al.* Six-junction iii-v solar cells with 47.1% conversion efficiency under 143 suns concentration. *Nature Energy*, 5:326–335, 2020.
- [24] A. De Vos e H. Pauwels. On the thermodynamic limit of photovoltaic energy conversion. *Journal of Applied Physics*, 25:119–125, 1981.
- [25] NREL, The Role of Advancements in Solar Photovoltaic Efficiency, Reliability, and Costs. <https://www.nrel.gov/docs/fy16osti/65872.pdf>.

- [26] Swapnil Dubey, Nilesh Y. Jadhav, and Betka Zakirova. Socio-economic and environmental impacts of silicon based photovoltaic (pv) technologies. *Energy Procedia*, 33:322–334, 2013. PV Asia Pacific Conference 2012.
- [27] C. K. Chiang e C. R. Fincher *et al.* Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 39:1098–1101, 1977.
- [28] S. Roth. *One-Dimensional Metals: Physics and Materials Science*. VCH Verlagsgesellschaft MBH, Weinheim (Federal Republic of Germany); VCH Publishers, Inc., New York, USA., 1995.
- [29] F. C. Krebs. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4):394–412, 2009. Processing and Preparation of Polymer and Organic Solar Cells.
- [30] O. Qingdong e X. Haojun *et al.* Enhanced light harvesting in flexible polymer solar cells: Synergistic stimulation of plasmonic meta-mirror and transparent silver mesowire electrode. *J. Mater. Chem. A*, 4:18952–18962, 11 2016.
- [31] C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 48(2):183–185, 1986.
- [32] M. Zhang *et al.* Single-layered organic photovoltaics with double cascading charge transport pathways: 18% efficiencies. *Nature Communications*, 12:309, 1 2021.
- [33] W. Yiwen e L. Jinho *et al.* Recent progress and challenges toward highly stable nonfullerene acceptor-based organic solar cells. *Advanced Energy Materials*, 11(5):2003002, 2021.
- [34] R. Moritz e S. Donato *et al.* Organic solar cells—the path to commercial success. *Advanced Energy Materials*, 11(1):2002653, 2021.
- [35] Asca, opv has more than one trick up its sleeve! <https://en.asca.com/latest-news/focus-on/opv-has-more-than-one-trick-up-its-sleeve/>. Acesso em: 01/10/2021.
- [36] T. R. C. dos Santos, Dissertação de Mestrado em Física: Estudo de uma instalação de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs) em meio urbano. 2020. Universidade Federal do Paraná.
- [37] I. A. Hummelgen e L. S. Roman *et al.* Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 8(3):55–63, 1998.
- [38] P. Atkins e J. de Paula. *Atkins' Physical Chemistry*. OUP Oxford, 2010.
- [39] Geometry of Molecules, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Lewis Structure, Molecular Structure, Hybridization, Bond Angle and Shape. <https://geometryofmolecules.com/c2h4-lewis-structure-molecular-structure-hybridization-bond-angle-and-shape/>.

- [40] C. K. Luscombe e U. Maitra *et al.* Theoretical background on semiconducting polymers and their applications to oscs and oleds. *Chemistry Teacher International*, 3(2):169–183, 2021.
- [41] A. Moliton e R. C. Hiorns. Review of electronic and optical properties of semiconducting  $\pi$ -conjugated polymers: applications in optoelectronics. *Polymer International*, 53(10):1397–1412, 2004.
- [42] Erica Zeglio. *Self-doped Conjugated Polyelectrolytes for Bioelectronics Applications*. PhD thesis, 12 2016.
- [43] E. Luther. *Charles Kittel*. Acu Publishing, 2011.
- [44] Jean Roncali. Molecular bulk heterojunctions: An emerging approach to organic solar cells. *Accounts of Chemical Research*, 42(11):1719–1730, 2009. PMID: 19580313.
- [45] G. H. Wannier. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals. *Phys. Rev.*, 52:191–197, Aug 1937.
- [46] S. Kraner e R. Scholz *et al.* Exciton size and binding energy limitations in one-dimensional organic materials. *The Journal of Chemical Physics*, 143(24):244905, 2015.
- [47] P. W. M. Blom e V. D. Mihailetschi *et al.* Device physics of polymer: fullerene bulk heterojunction solar cells. *Advanced materials*, 19:1551–1566, jun 2007.
- [48] Stéphane Kéna-Cohen. Strong exciton-photon coupling in organic semiconductor microcavities. 01 2010.
- [49] B.R. Weinberger e M. Akhtar *et al.* Polyacetylene photovoltaic devices. *Synthetic Metals*, 4(3):187–197, 1982.
- [50] Holger Spanggaard. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83:125–146, 06 2004.
- [51] O. D. Lourenço *et al.* Células solares orgânicas, a energia que vem dos polímeros. *Revista Virtual de Química*, 12:583–597, 05 2020.
- [52] N.S. Sariciftci e L. Smilowitz *et al.* Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science (New York, N.Y.)*, 258:1474–6, 12 1992.
- [53] Sigma-Aldrich. <https://www.sigmaaldrich.com/>. Acesso em: 11/10/2021.
- [54] G. Yu e J. Gao *et al.* Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 270(5243):1789–1791, 1995.
- [55] D. Chen e A. Nakahara *et al.* P3ht/pcbm bulk heterojunction organic photovoltaics: Correlating efficiency and morphology. *Nano letters*, 11:561–7, 02 2011.



- [56] Feng Liu, Yu Gu, Xiaobo Shen, Sunzida Ferdous, Hsin-Wei Wang, and Thomas P. Russell. Characterization of the morphology of solution-processed bulk heterojunction organic photovoltaics. *Progress in Polymer Science*, 38(12):1990–2052, 2013. Topical issue on Conductive Polymers.
- [57] P. Cheng e G. Li *et al.* Next-generation organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors. *Nature Photonics*, 12(5087):131–142, 2018.
- [58] F. Qunping e A. Qiaoshi *et al.* Over 14% efficiency all-polymer solar cells enabled by a low bandgap polymer acceptor with low energy loss and efficient charge separation. *Energy Environ. Sci.*, 13:5017–5027, 2020.
- [59] Jean-Luc Brédas, Joseph E. Norton, Jérôme Cornil, and Veaceslav Coropceanu. Molecular understanding of organic solar cells: The challenges. *Accounts of Chemical Research*, 42(11):1691–1699, 2009. PMID: 19653630.
- [60] J. Nelson. The physics of solar cells. *The physics of solar cells, by Jenny Nelson. London: Imperial College Press, 2003, 57, 01 2003.*
- [61] Jean-Michel Nunzi. Organic photovoltaic materials and devices. *Comptes Rendus Physique*, 3:523–542, 2002.
- [62] G. A. H Wetzelaer e M. Kuik *et al.* Origin of the dark-current ideality factor in polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 99(15):153506, 2011.
- [63] Michiel Petrus. *Azomethine-based Donor Materials for Organic Solar Cells*. 12 2014.
- [64] R.A.J. Janssen e J. Nelson. Factors limiting device efficiency in organic photovoltaics. *Advanced Materials*, 25(13):1847–1858, 2013.
- [65] M.C. Scharber e D. Scharber *et al.* Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells—towards 10% energy-conversion efficiency. *Advanced Materials*, 18(6):789–794, 2006.
- [66] S. R. Cowan e R. Anshuman *et al.* Recombination in polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. *Phys. Rev. B*, 82:245207, Dec 2010.
- [67] PVPerformance, Single Diode Equivalent Circuit Models. <https://pvpmc.sandia.gov/modeling-steps/2-dc-module-iv/diode-equivalent-circuit-models/>. Acesso em: 15/11/2021.
- [68] A. Di Carlo e E. Lamanna *et al.* Photovoltaics. *EPJ Web of Conferences*, 246:00005, 01 2020.
- [69] A. A. Tarabsheh e A. Muhammad *et al.* Series connected photovoltaic cells—modelling and analysis. *Sustainability*, 9(3), 2017.

- [70] F. Krebs e N. Espinosa *et al.* 25th anniversary article: Rise to power - opv-based solar parks. *Advanced Materials*, 26:29–39, 01 2014.
- [71] Y. Zhang e S. Ifor *et al.* Current status of outdoor lifetime testing of organic photovoltaics. *Advanced Science*, 5, 06 2018.
- [72] M. O. Reese e S. A. Gevorgyan *et al.* Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(5):1253–1267, 2011. Special Issue : 3rd International Summit on OPV Stability.
- [73] W. R. Mateker e M. D. McGehee. Progress in understanding degradation mechanisms and improving stability in organic photovoltaics. *Advanced Materials*, 29(10):1603940, 2017.
- [74] P. H. Craig e I. T. Sachs-Quintana *et al.* High efficiency polymer solar cells with long operating lifetimes. *Advanced Energy Materials*, 1(4):491–494, 2011.
- [75] M. Hösel e R. R. Søndergaard *et al.* Comparison of uv-curing, hotmelt, and pressure sensitive adhesive as roll-to-roll encapsulation methods for polymer solar cells. *Advanced Engineering Materials*, 15(11):1068–1075, 2013.
- [76] D. M. Tanenbaum e D.H. Friis *et al.* Edge sealing for low cost stability enhancement of roll-to-roll processed flexible polymer solar cell modules. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 97:157–263, 2012.
- [77] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, 2006.
- [78] G. Hadziioannou e G.G. Malliaras. *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering*. Wiley, 2006.
- [79] L. Peicheng e L. Zheng-Hong. Interface engineering in organic electronics: Energy-level alignment and charge transport. *Small Science*, 1:2000015, 10 2020.
- [80] Michael Kiy. Charge injection and transport in organic semiconductors, 2002. Diss.,Naturwissenschaften ETH Zürich, Nr. 14631, 2002.
- [81] V. Arkhipov e E. V. Emelianova *et al.* Equilibrium hopping conductivity in disordered materials. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 4:425–436, 09 2002.
- [82] C. R. Crowell. The Richardson constant for thermionic emission in Schottky barrier diodes. *Solid State Electronics*, 8(4):395–399, April 1965.
- [83] M. A. Lampert e R. B. Schilling. *Chapter 1 Current Injection in Solids: The Regional Approximation Method*, volume 6 of *Semiconductors and Semimetals*. Elsevier, 1970.
- [84] G. González. Quantum theory of space charge limited current in solids. *Journal of Applied Physics*, 117(8):084306, 2015.

- [85] R. Mainak e P. Balraju *et al.* Charge transportation and photo generation process in polythiophene functionalized with tin (ii) phthalocyanine (snpc-pt) thin film. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92:1516–1525, 2008.
- [86] S. Peng e L. Yuanzuo *et al.* Photoinduced electron transfer in organic solar cells. *The Chemical Record*, 16(2):734–753, 2016.
- [87] A.G. Tempesta e K. Maia *et al.* Organic photovoltaic panels for bus rapid transit stations in Curitiba – a viability study. *ISES*, 2019.
- [88] L. Ming e Y. Jing *et al.* Fused perylene diimide-based polymeric acceptors for efficient all-polymer solar cells. *Macromolecules*, 50, 09 2017.
- [89] Enders, Felicity Boyd. "coefficient of determination". Encyclopedia Britannica, 26 May. 2020. <https://www.britannica.com/science/coefficient-of-determination>. Acesso em: 29/12/2021.
- [90] M. Koehler e N. A. D. Yamamoto *et al.* The current-voltage characteristics of polymer/c60 diodes in the dark: A direct way to assess photovoltaic devices efficiency parameters. *Applied Physics Letters*, 103(3):033304, 2013.
- [91] S. C. Jain e W. Geens *et al.* Injection- and space charge limited-currents in doped conducting organic materials. *Journal of Applied Physics*, 89(7):3804–3810, 2001.
- [92] Andres Cuevas. The recombination parameter  $j_0$ . *Energy Procedia*, 55:53–62, 2014. Proceedings of the 4th International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics (SiliconPV 2014).
- [93] H. Caixia e R. M. Gazoni *et al.* Oxidized metal schottky contacts on (010)  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . *IEEE Electron Device Letters*, 40(2):337–340, 2019.
- [94] A. Hyland e R. Makin *et al.* Giant improvement in the rectifying performance of oxidized schottky contacts to zno. *Journal of Applied Physics*, 121:024501, 01 2017.
- [95] A. Kirsoy e A. Muhitdin *et al.* The electrical properties of au/p3ht/n-gaas schottky barrier diode. *Acta Physica Polonica A*, 128:B–170, 08 2015.
- [96] A. D. Dhass e E. Natarajan *et al.* Influence of shunt resistance on the performance of solar photovoltaic cell. pages 382–386, 2012.

# APÊNDICES

## APÊNDICE **A**

---

O apêndice a seguir é fruto de um dos resultados obtidos durante a pesquisa, onde foi criado um programa para calcular parâmetros de curvas obtidas sob iluminação.

O programa criado utiliza uma lista de funções e parâmetros, escolhe, após algumas iterações, a melhor função para o ajuste (a escolha é feita a partir do melhor valor do  $R^2$ ). Depois de escolhida uma função, todas as operações necessárias são realizadas e os parâmetros fotovoltaicos são calculados. Para os ajustes foi utilizada a função `curvefit` do pacote `scipy.optimize`. Os resultados obtidos podem ser analisados na Tabela 4.

```
1 import numpy as np #pacote para funcoes e operacoes matematicas
2 from numpy import arange
3 from scipy.optimize import curve_fit #pacote utilizado para ajuste de
   curvas
4 import matplotlib.pyplot as plt #pacote para plot
5 from scipy.optimize import root #pacote para encontrar raizes de funcoes
6 from sklearn.metrics import r2_score #calcula de R^2
7 import func as fc #importa um arquivo .py com varias funcoes de graus
   diferentes (ate grau 10).
8
9 data = np.loadtxt('luz.txt') #importa um arquivo .txt ou .dat com os dados
   experimentais
10 x = data[:, 0] #define a variavel x a partir do arquivo importado
11 y = data[:, 1] #define a variavel y a partir do arquivo importado
12
13 bla = data[:, :]
14 maximo_x_y = 0
```



```
15 valor_maximo = 0
16 for linha in bla: #encontra Vm e Jm
17     valor = abs(linha[0]) * abs(linha[1])
18     if valor > valor_maximo:
19         valor_maximo = valor
20         maximo_x_y = linha
21 Vmax=maximo_x_y[0]
22 Jmax=maximo_x_y[1]
23 print (Vmax)
24 print (Jmax)
25
26 def chamar_funcao(funcao, grau): #definicao da funcao teorica e
    coeficientes utilizados nos fits
27     popt1, _ = curve_fit(funcao, x, y) #ajusta a funcao teorica a partir
    dos valores da funcao experimental
28     a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k = popt1 #escolha dos melhores
    coeficientes para o ajuste
29     coeficientes = [a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k]
30
31     res=root(funcao,0.1, args=(a,b,c,d,e,f,g,h,i,j,k)).x[0] #calculo de
    raiz utilizando metodo de Newton-Raphson
32     x_line = arange(min(x), max(x), 0.001)
33     y_line = funcao(x_line, a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k)
34     xt = np.linspace(0, res, 1000) #Define a variavel teorica. Para que
    seja possivel realizar as operacoes, deve ter o mesmo tamanho que as
    variaveis experimentais definidas no arquivo importado (1000).
35     f = coeficientes[grau]
36     for index in range (1, grau + 1):
37         f += coeficientes[index-1] * xt**index
38
39     correlation_matrix = np.corrcoef(y, f)
40     correlation_xy = correlation_matrix[0,1]
41     r2 = correlation_xy**2 #calcula o R^2
42     return r2
43
44 def funcao_e0(x, a, b):
45     return a + np.exp(b*x)
46 def e0():
47     popt1, _ = curve_fit(funcao_e0, x, y)
48     a, b = popt1
49     res=root(funcao_e0, 0.1, args=(a,b)).x[0]
50     x_line = arange(min(x), max(x), 0.001)
51     y_line = funcao_e0(x_line, a, b)
52     xt = np.linspace(0, res, 1000)
53     f = a + np.exp(b*xt)
54     correlation_matrix = np.corrcoef(y, f)
55     correlation_xy = correlation_matrix[0,1]
```

```
56     r2 = correlation_xy**2
57     return r2
58
59 def funcao_e1(x,a,b,c):
60     return a*x + np.exp(b*x) + c
61 def e1():
62     popt1, _ = curve_fit(funcao_e1, x, y)
63     a, b, c = popt1
64     res=root(funcao_e1, 0.1, args=(a,b,c)).x[0]
65     x_line = arange(min(x), max(x), 0.001)
66     y_line = funcao_e1(x_line, a, b, c)
67     xt = np.linspace(0, res, 1000)
68     f = a*xt + np.exp(b*xt) + c
69     correlation_matrix = np.corrcoef(y, f)
70     correlation_xy = correlation_matrix[0,1]
71     r2 = correlation_xy**2
72     return r2
73
74 def funcao_e2(x, a, b, c, d):
75     return a*x + np.exp(b*x) + c * x**2 + d
76 def e2():
77     popt1, _ = curve_fit(funcao_e2, x, y)
78     a, b, c, d=popt1
79     res=root(funcao_e2, 0.1, args=(a,b,c,d)).x[0]
80     x_line = arange(min(x), max(x), 0.001)
81     y_line = funcao_e2(x_line, a, b, c, d)
82     xt = np.linspace(0, res, 1000)
83     f = a*xt + np.exp(b*xt) + c * xt**2 + d
84     correlation_matrix = np.corrcoef(y, f)
85     correlation_xy = correlation_matrix[0,1]
86     r2 = correlation_xy**2
87     return r2
88
89 resultados = []
90
91 resultados.append([chamar_funcao(fc.sq,2), fc.sq, 2])
92 resultados.append([chamar_funcao(fc.tr,3), fc.tr, 3])
93 resultados.append([chamar_funcao(fc.fo,4), fc.fo, 4])
94 resultados.append([chamar_funcao(fc.fi,5), fc.fi, 5])
95 resultados.append([chamar_funcao(fc.si,6), fc.si, 6])
96 resultados.append([chamar_funcao(fc.se,7), fc.se, 7])
97 resultados.append([chamar_funcao(fc.ei,8), fc.ei, 8])
98 resultados.append([chamar_funcao(fc.ni,9), fc.ni, 9])
99 resultados.append([chamar_funcao(fc.te,10), fc.te, 10])
100
101 resultados.append([e0(), funcao_e0, 0])
102
```

```
103 resultados.append([el(), funcao_el, 0])
104
105 ma=resultados[0]
106 for i in resultados:
107     if i[0]>ma[0]:
108         ma=i
109
110 funcao_escolhida = ma[1] #escolhe a funcao teorica que apresentou melhor R
    ^2 para o fit
111 grau = ma[2]
112 xt=0
113 f=0
114 if funcao_escolhida == funcao_e0:
115     popt1, _ = curve_fit(funcao_e0, x, y)
116     a, b = popt1
117     res=root(funcao_e0, 0.1, args=(a,b)).x[0]
118     x_line = arange(min(x), max(x), 0.001)
119     y_line = funcao_e0(x_line, a, b)
120     xt = np.linspace(0, res, 1000)
121     f = a + np.exp(b*xt)
122     print (res)
123
124 elif funcao_escolhida == funcao_e1:
125     popt1, _ = curve_fit(funcao_e1, x, y)
126     a, b, c = popt1
127     res=root(funcao_e1, 0.1, args=(a,b,c)).x[0]
128     x_line = arange(min(x), max(x), 0.001)
129     y_line = funcao_e1(x_line, a, b, c)
130     xt = np.linspace(0, res, 1000)
131     f = a*xt + np.exp(b*xt) + c
132     print (res)
133 elif funcao_escolhida == funcao_e2:
134     popt1, _ = curve_fit(funcao_e2, x, y)
135     a, b, c, d=popt1
136     res=root(funcao_e2, 0.1, args=(a,b,c,d)).x[0]
137     x_line = arange(min(x), max(x), 0.001)
138     y_line = funcao_e2(x_line, a, b, c, d)
139     xt = np.linspace(0, res, 1000)
140     f = a*xt + np.exp(b*xt) + c * xt**2 + d
141     print (res)
142 else:
143     popt1, _ = curve_fit(funcao_escolhida, x, y)
144     a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k = popt1
145     coeficientes = [a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k]
146
147     res=root(funcao_escolhida,0.1, args=(a,b,c,d,e,f,g,h,i,j,k)).x[0]
148     x_line = arange(min(x), max(x), 0.001)
```

```

149     y_line = funcao_escolhida(x_line, a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k)
150     xt = np.linspace(0, res, 1000)
151     f = coeficientes[grau]
152     for index in range (1, grau + 1):
153         f += coeficientes[index-1] * xt**index
154 #apos obter a melhor funcao teorica, calcula os parametros de
        caracterizacao (Voc, Jsc, Rs, Rsh, FF e IPCE)
155 df=np.gradient(f)/np.gradient(xt)
156 Rs=1/df[999]
157 Rsh=1/df[0]
158 Voc=res
159 Jsc=y[0]
160 FF=((Vmax*Jmax)/(Voc*Jsc))*100
161 EF=abs((Voc*Jsc*FF)/(345.3)) #precisa da intensidade de luz incidente para
        ser calculado
162
163 print (" Rs=",Rs,"Ohm m^2")
164
165 print (" Rsh=",Rsh,"Ohm m^2")
166
167 print (" Voc=",Voc,"V")
168
169 print(" Jsc=",Jsc,"A/m^2")
170
171 print(" FF=",FF,"%")
172
173 print(" PCE=",EF,"%")
174
175 fig = plt.figure()
176
177 ax1 = fig.add_subplot(111)
178
179 ax1.set_title('JXV')
180
181 ax1.set_xlabel('V(V)')
182
183 ax1.set_ylabel('J(A/m^2)')
184 plt.plot(x, y,'ko', label='Experimental(04/03/2020)', markevery=37)
185 plt.plot(xt, f,'r-', label='Fit, R^2={}'.format(ma[0]))
186 leg = ax1.legend()
187 plt.show()

```

O *Fill Factor* foi calculado a partir da Equação (2.8), para o cálculo de  $r_s$  e  $r_{sh}$  foi utilizada a Equação (2.14) e para o cálculo do PCE a Equação (2.9). Os valores de irradiância foram medidos.

Tabela 4 – Parâmetros obtidos através da análise dos dados obtidos sob iluminação.

Data	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (A/m <sup>2</sup> )	$R_{sh}A$ ( $\Omega$ m <sup>2</sup> )	$R_sA$ ( $\Omega$ m <sup>2</sup> )	$FF$ (%)	PCE (%)	I (W/m <sup>2</sup> )
27/02/2020	23	$6.52 \cdot 10^{-1}$	$1.8 \cdot 10^2$	$1.24 \cdot 10^1$	43	2.9	221
04/03/2020	23	1.4	$5.6 \cdot 10^1$	6.7	39	3.7	345
06/03/2020	22	$5.7 \cdot 10^{-1}$	$1.1 \cdot 10^2$	$1.1 \cdot 10^1$	47	3.0	210
09/03/2020	22	$6.3 \cdot 10^{-1}$	$7.6 \cdot 10^1$	6.21	50	3.7	193
19/03/2020	20	1.6	$3.6 \cdot 10^1$	5.9	37	3.8	322



# APÊNDICE **B**

---

O apêndice a seguir tem como objetivo elucidar como foram realizados os ajustes teóricos apresentados no decorrer da dissertação.

Basicamente, foi utilizada uma função do pacote `scipy.optimize` que aplica o método dos mínimos quadrados nos dados experimentais para encontrar o melhor ajuste. Para efetuar o ajuste, basta declarar a função apropriada e os coeficientes desejados, depois disso, o programa encontra para quais coeficientes a função teórica melhor se ajusta à curva experimental.

```
1 import numpy as np #pacote de operacoes e funcoes matematicas
2 import matplotlib.pyplot as plt #pacote utilizado para realizar os plots
3 from scipy.optimize import leastsq #pacote utilizado para o metodo de MMQ
4 from sklearn.metrics import r2_score #pacote utilizado para calculo do R^2
5
6 data = np.loadtxt('Terraco03112021.txt') #importa um arquivo .txt ou .dat
7     com os dados experimentais
8
9 x = data[:, 0]/32 #define a variavel x a partir do arquivo importado
10
11 y = data[:, 1] #define a variavel y a partir do arquivo importado
12
13 def func1(params, x, y): #define o calculo do residuo e parametros
14     a, b, c = params[0], params[1], params[2]
15     residual = y-(a*(np.exp(b*(x-y*c))-1)) #calculo do residuo
16     return residual
17
```

```
18 def func2(params, x, y):
19     a, b, c = params[0], params[1], params[2]
20     residual = y-(((x-a*(y**(0.5)))/b)+c*(np.exp(40*(x-a*(y**(0.5))))-1))
21     return residual
22
23 def func3(params, x, y):
24     a = params[0]
25     residual = y-(a*x**2)
26     return residual
27
28 params = [0.000005, 0.1, 100] #chute do valor inicial dos parametros
    calculados
29 result = leastsq(func1, params, (x, y))
30 a, b, c = result[0][0], result[0][1], result[0][2]
31 yfit1 = (a*(np.exp(b*(x-y*c))-1)) #definicao da funcao teorica
32
33 print(a) #mostra no terminal o valor dos parametros encontrados que melhor
    ajustam a curva experimental
34 print(b)
35 print(c)
36
37 correlation_matrix = np.corrcoef(y, yfit1) #define a matriz de correlacao a
    partir da funcao y experimental e yfit1 teorica
38
39 correlation_xy = correlation_matrix[0,1]
40
41 r2 = correlation_xy**2 #calculo do R^2 a partir da matriz de correlacao
42
43 print(r2) #mostra o resultado obtido para o R^2 calculado
44
45
46 fig = plt.figure()
47
48 ax1 = fig.add_subplot(111)
49 leg = ax1.legend()
50 plt.plot(x, y, 'bo', markevery=20, label="Terraco-03/11/2021")
51 plt.plot(x, yfit1, color="red", label="Fit")
52 plt.xlabel('V(V)')
53 plt.ylabel('J(A/m^2)')
54 plt.legend(loc='best', fancybox=True, shadow=True)
```