



Universidade de Aveiro Departamento de Física
2009

**Ricardo Manuel Pinho Células Solares Orgânicas baseadas em MEH-PPV
Silva**



Universidade de Aveiro Departamento de Física
2009

**Ricardo Manuel Pinho Células Solares Orgânicas baseadas em MEH-PPV
Silva**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Prof. Dr. Luiz Fernando Ribeiro Pereira, Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Prof. Dr. Manuel Almeida Valente
Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Prof^ª. Dr^ª. Ana Maria Heleno Branquinho do Amaral
Professora Auxiliar do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa

Prof. Dr. Luiz Fernando Ribeiro Pereira
Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Ao Professor Doutor Luiz Pereira, orientador desta dissertação, pelo conhecimento, perspicácia e rigor científico partilhados, pelos desafios propostos e pela constante abertura para a discussão de ideias.

À minha mulher, Helena, pela paciência e apoio, pela força e coragem transmitidas, e pelo tempo dedicado a ler e reler o presente trabalho.

Agradeço ao CeNTI, pela sua colaboração na disponibilidade para o uso do Microscópio de Força Atômica que muito ajudou na compreensão dos resultados obtidos.

À minha família e amigos um muito obrigado por tudo.

palavras-chave

células solares orgânicas, MEH-PPV, heterojunção, filmes finos

resumo

No presente trabalho procedeu-se ao estudo e fabrico de células solares orgânicas do tipo *bulk heterojunction*, baseadas no polímero *poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene)* (MEH-PPV) dopada com a nanoestrutura *[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM)* em filmes finos. A caracterização opto-electrónica revelou uma forte absorção na zona espectral azul-verde, confirmando a aplicabilidade destes materiais para este tipo de dispositivos. Foram obtidos valores relevantes em parâmetros como factor de forma e eficiência. É apresentada uma tentativa de explicação dos resultados com base nas propriedades micro-eléctricas e morfológicas. Produziram-se, de igual forma, células flexíveis baseadas na mesma estrutura, tendo em vista a sua aplicabilidade em larga escala.

keywords

organic solar cell, MEH-PPV, heterojunction, thin film

abstract

In this work some thin film bulk-heterojunction organic solar cells based on polymer *poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene)* (MEH-PPV) doped with nanostructures *[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM)* was made and studied. The opto-electrical characterization showed a strong absorption in the blue-green spectrum region, confirming the applicability of these materials for this kind of devices. Relevant data was obtained for fill-factors and efficiency. An attempt to explain the macroscopic behavior based on micro-electrical and morphological properties was done. Flexible devices based on same structure were also made in order to test the possible application in large scale.

Índice

Índice de Figuras.....	iii
Índice de Tabelas.....	v
1. Introdução.....	1
1.1 Motivação.....	1
1.2 Objectivos.....	2
2. Células Solares em Geral.....	3
2.1 Células Solares Orgânicas.....	4
2.2 Polímeros e Materiais Orgânicos Semicondutores.....	6
2.2.1 Princípios de funcionamento.....	6
2.2.1.1 Bandas de energia em semicondutores orgânicos.....	6
2.2.1.2 Junção Metal-Semicondutor.....	7
2.2.1.3 Absorção de fotões e criação de excitações.....	9
2.2.2 Conceito de <i>bulk heterojunction</i>	10
3. Caracterização de uma célula solar.....	14
3.1 Condições de Teste Padrão.....	14
3.2 Características de um dispositivo fotovoltaico.....	14
3.3 Circuito Equivalente.....	16
3.4 Tempo de Vida.....	18
4. Técnicas deposição de materiais e caracterização dos dispositivos.....	19
4.1 <i>Wet processing</i>	19
4.2 <i>Spin Coating</i>	19
4.3 Evaporação Térmica.....	19
4.4 Microscópio de Força Atómica (AFM).....	19
4.5 Fotocondutividade.....	20
4.6 Medidas I-V.....	21
4.7 Ajuste dos dados experimentais.....	21
5. Trabalho experimental.....	22
5.1 Preparação e limpeza de substratos.....	22
5.2 Fabrico dos dispositivos.....	22
6. Resultados e discussão.....	24
6.1 Vidro/ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/AL.....	24
6.2 Vidro/ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/PCBM/AL.....	28
6.2.1 Resultado geral.....	28
6.2.2 Resultado intermédio.....	31
6.2.3 Resultado final.....	34
6.2.4 Morfologia.....	36
6.2.5 Associação série/paralelo.....	37

6.3 PET/ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:PCBM/AL	39
6.3.1 Tempo de vida	41
6.4 Discussão global	42
7. Conclusões e Trabalho Futuro	43
8. Bibliografia	45

Índice de Figuras

FIGURA 1.1 APLICAÇÕES DE CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS.	2
FIGURA 2.1 RELAÇÃO ENTRE A ENERGIA E AS FRONTEIRAS ESPACIAIS NUMA CÉLULA SOLAR.....	3
FIGURA 2.2 ESBOÇO DE UMA CÉLULA SOLAR ORGÂNICA.	5
FIGURA 2.3 ALTERNÂNCIA ENTRE LIGAÇÕES SIMPLES E DUPLAS DA ESTRUTURA DO POLIACETILENO.	6
FIGURA 2.4 ESTRUTURA QUÍMICA DE ALGUMAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS COM ORBITAIS DESLOCALIZADAS: (A) POLY(ACETYLENE) PA, (B) POLY(PARA-PHENYLENE-VINYLENE) PPV, (C) POLYTHIOPHENE (PT), (D) POLY ETHYLENE DIOXYTHIOPHENE (PEDOT), (E) POLY(3-HEXYL THIOPHENE) P3HT, (F) DERIVADO DO PPV (MDMO-PPV), (G) DERIVADO DO PPV (MEH-PPV), (H) BUCKMINSTERFULLERENE (C ₆₀), (I) UM DERIVADO DO C ₆₀ (PCBM).	7
FIGURA 2.5 JUNÇÃO METAL-SEMICONDUCTOR, (A) $\Phi_M > \Phi_{SN}$, (B) $\Phi_M < \Phi_{SN}$, (1) ANTES DO CONTACTO, (2) APÓS EQUILÍBRIO.	8
FIGURA 2.6 ESQUEMA DE UM METAL-ISOLADOR-METAL, (A) CURTO-CIRCUITO, (B) CIRCUITO ABERTO, (C) REGIME INVERSO, (D) REGIME DIRECTO	9
FIGURA 2.7 REPRESENTAÇÃO DOS DIFERENTES TIPOS DE MORFOLOGIAS DE HETEROJUNCTION. (A) TWO-LAYER, (B) MOLECULAR, (C) MOLECULAR, (D) DOUBLE-CABLE POLYMERS.	11
FIGURA 2.8 ESQUEMA DE BANDAS DE ENERGIA DE UMA CÉLULA SOLAR ORGÂNICA DO TIPO BULK HETEROJUNCTION.....	12
FIGURA 2.9 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA CÉLULA SOLAR DO TIPO BULK HETEROJUNCTION.	13
FIGURA 3.1 (A) DEFINIÇÃO DE AM 0, AM 1 E AM 1.5. (B) ESPECTRO DA RADIAÇÃO SOLAR DE AM 0 E AM 1.5.	14
FIGURA 3.2 CURVA J-V CARACTERÍSTICA DE UMA CÉLULA SOLAR.	15
FIGURA 3.3 ESPECTROS DE EMISSÃO (ESCALA LOGARÍTMICA) DA LÂMPADA DE TUNGSTÊNIO E DA LÂMPADA DE XÉNON.	16
FIGURA 3.4 FIGURA REPRESENTATIVA DE UM CIRCUITO EQUIVALENTE DE UMA CÉLULA SOLAR.....	16
FIGURA 4.1 DIAGRAMA DE BLOCOS DO MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÓMICA.....	20
FIGURA 4.2 ESQUEMA DO SISTEMA DE AQUISIÇÃO DOS ESPECTROS DE FOTOCONDUCTIVIDADE USADO.....	21
FIGURA 5.1 (A): ESQUEMA DO DISPOSITIVO PRODUZIDO EM SUBSTRATO DE VIDRO, (B): ESQUEMA DAS CAMADAS CONSTITUINTES DE CADA CÉLULA SOLAR, (C): ESQUEMA DO DISPOSITIVO EM SUBSTRATO FLEXÍVEL.	22
FIGURA 5.2 (A) PEDOT:PSS, (B) MEH-PPV, (C) PCBM.	23
FIGURA 5.3 DISPOSITIVO FABRICADO EM SUBSTRATO DE VIDRO.	23
FIGURA 6.1 GRÁFICO DA EFICIÊNCIA DE UMA CÉLULA SOLAR ORGÂNICA EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA INCIDENTE.....	24
FIGURA 6.2 DIAGRAMA DOS NÍVEIS ENERGÉTICOS DE UMA CÉLULA CRIADA, COM O POLÍMERO MEH-PPV COMO CONSTITUINTE DA CAMADA ACTIVA.....	25
FIGURA 6.3 CURVA J-V DA CÉLULA SOLAR 1.	25
FIGURA 6.4 GRÁFICO DA DENSIDADE DE CORRENTE EM FUNÇÃO DA TENSÃO PARA A CÉLULA 1 COM INTERVALO DE $0 < V < V_{oc}$. ..	27
FIGURA 6.5 DIAGRAMA DOS NÍVEIS ENERGÉTICOS DE UMA CÉLULA CRIADA COM A CAMADA ACTIVA CONSTITUÍDA POR MEH-PPV:PCBM.....	28
FIGURA 6.6 ESPECTRO DE FOTOCONDUCTIVIDADE PARA O MEH-PPV CONJUGADO COM O PCBM.....	29
FIGURA 6.7 CURVA J-V DA CÉLULA SOLAR 2.	29
FIGURA 6.8 GRÁFICO DA DENSIDADE DE CORRENTE EM FUNÇÃO DA TENSÃO PARA A CÉLULA 2 COM INTERVALO DE $0 < V < V_{oc}$. ..	30
FIGURA 6.9 CURVA J-V DA CÉLULA SOLAR 4.	32
FIGURA 6.10 GRÁFICO DA DENSIDADE DE CORRENTE EM FUNÇÃO DA TENSÃO PARA A CÉLULA 4 COM INTERVALO DE $0 < V < V_{oc}$. ..	33
FIGURA 6.11 CURVA J-V DA CÉLULA SOLAR 5, CUJA CAMADA ACTIVA É CONSTITUÍDA POR MEH-PPV:PCBM.	34
FIGURA 6.12 GRÁFICO DA DENSIDADE DE CORRENTE EM FUNÇÃO DA TENSÃO PARA A CÉLULA 5 COM INTERVALO DE $0 < V < V_{oc}$. ..	35
FIGURA 6.13 IMAGENS DO AFM NAS FRONTEIRAS DAS CÉLULAS. (A) CÉLULA DO RESULTADO GERAL, (B) CÉLULA 4.....	36
FIGURA 6.14 IMAGENS DO AFM EM MODO ELÉCTRICO NAS FRONTEIRAS DAS CÉLULAS, (A) CÉLULA DO RESULTADO GERAL, (B) CÉLULA 4.	37

FIGURA 6.15 ESQUEMA DE CÉLULAS LIGADAS, (A) EM SÉRIE, (B) EM PARALELO.....	37
FIGURA 6.16 FOTOGRAFIAS DE UMA CÉLULA SOLAR ORGÂNICA EM CARACTERIZAÇÃO.	39
FIGURA 6.17 CURVA J - V DA CÉLULA SOLAR FLEXÍVEL, EM QUE O EIXO DAS ABCISSAS SE ENCONTRA ENTRE $-0,1 < V < 1$	40
FIGURA 6.18 GRÁFICO REPRESENTATIVO DO DECRÉSCIMO DE J_{SC} (COM O TEMPO).	42

Índice de Tabelas

TABELA 2.1 EFICIÊNCIAS PARA OS VÁRIOS TIPOS DE CÉLULAS.	4
TABELA 6.1 PARÂMETROS RESULTANTES DO AJUSTE EFECTUADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CÉLULA 1.	26
TABELA 6.2 PARÂMETROS DETERMINADOS PARA A CÉLULA 1 DE MEH-PPV.	27
TABELA 6.3 PARÂMETROS RESULTANTES DO AJUSTE EFECTUADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CÉLULA 2 E 3.	30
TABELA 6.4 PARÂMETROS DETERMINADOS PARA AS CÉLULAS 2 E 3.	31
TABELA 6.5 PARÂMETROS RESULTANTES DO AJUSTE EFECTUADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CÉLULA 4.	32
TABELA 6.6 PARÂMETROS DETERMINADOS PARA A CÉLULA 4.	33
TABELA 6.7 PARÂMETROS RESULTANTES DO AJUSTE EFECTUADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CÉLULA 5.	34
TABELA 6.8 PARÂMETROS DETERMINADOS PARA A CÉLULA 5 COM A CAMADA ACTIVA CONSTITUÍDA POR MEH-PPV:PCBM.	35
TABELA 6.9 PARÂMETROS DETERMINADOS PARA A ASSOCIAÇÃO EM SÉRIE E EM PARALELO.	38
TABELA 6.10 PARÂMETROS RESULTANTES DO AJUSTE EFECTUADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS DAS CÉLULAS APRESENTADAS.	38
TABELA 6.11 PARÂMETROS DETERMINADOS PARA AS CÉLULAS CUJO SUBSTRATO ERA VIDRO.	38
TABELA 6.12 PARÂMETROS RESULTANTES DO AJUSTE EFECTUADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE UMA CÉLULA SOLAR COM SUBSTRATO FLEXÍVEL.	40
TABELA 6.13 PARÂMETROS DETERMINADOS PARA O DISPOSITIVO FLEXÍVEL.	41
TABELA 6.14 PARÂMETROS DE <i>FITTING</i> PARA O GRÁFICO DA FIGURA 6.18.	41
FIGURA 6.18 GRÁFICO REPRESENTATIVO DO DECRÉSCIMO DE J_{SC} (COM O TEMPO).	42

1. Introdução

1.1 Motivação

É um facto inegável que o consumo mundial de energia tem vindo a aumentar consideravelmente a cada ano que passa, durante as últimas décadas. Esse aumento do consumo deve-se a um *boom* de desenvolvimento em continentes como a Ásia, América do Sul e África e também a um assinalável aumento da população mundial. Os estudos nesta matéria levam a crer que o consumo de energia continue a aumentar progressivamente no decorrer dos próximos anos.

No que se refere à energia consumida, a maior parcela é fornecida por combustíveis fósseis, como o petróleo, gás ou carvão, seguida pela hídrica e nuclear, respectivamente. No entanto, esses recursos são limitados e a sua utilização indiscriminada tem grandes repercussões a nível ambiental, pondo em risco o estado de conservação do nosso planeta, assim como o bem-estar das gerações futuras. Desta forma, é imperioso encontrar formas de produção de electricidade em que se consiga uma redução drástica de libertação de CO₂ e outros gases que contribuem para o efeito de estufa. Um uso mais eficiente e responsável da energia produzida poderia, eventualmente, levar a uma diminuição do seu consumo, considerando que as novas tecnologias poderão proporcionar o *output* que desencadeie a mudança rumo a uma maior sustentabilidade na sua produção, sem comprometer o futuro [1,2].

A Terra tem várias fontes de energia renováveis, como biomassa, eólica, geotérmica, hídrica, hidrogénio, ondas, maré e solar, que além de inesgotáveis, não apresentam efeitos prejudiciais significativos para o nosso planeta. Neste aspecto, as fontes de energia renováveis enquadram-se perfeitamente no objectivo da produção de electricidade “limpa”, em que se alia o baixo impacto ambiental da sua exploração a inúmeras vantagens que vão desde a não libertação de gases que provocam o efeito de estufa até à obtenção de energia de uma forma mais segura. Assim, é possível que vários países não estejam tão dependentes da importação energética produzindo a própria energia a partir de fontes renováveis, reduzindo-se a exploração de recursos extinguíveis e poluentes [3].

Uma das fontes de energia renovável mais rentável é o Sol que abastece anualmente o planeta Terra com cerca de 10^{18} kWh de energia solar. A conversão desta energia permite a produção de electricidade, a chamada energia solar fotovoltaica, o aquecimento de águas e edifícios, que se denomina energia solar térmica. O Sol pode, de facto, ser uma boa opção para fazer face ao problema energético.

1.2 Objectivos

O trabalho apresentado nesta dissertação teve como objectivo primordial o fabrico e caracterização física de dispositivos fotovoltaicos do tipo *Bulk Heterojunction* constituídos por materiais semicondutores orgânicos, incorporando nanoestruturas de carbono.

Para se proceder a este estudo, numa primeira fase, obtiveram-se as competências de deposição dos materiais, através das técnicas de *spin coating* e evaporação térmica, de forma a possibilitar a criação de dispositivos que fossem reprodutíveis. Após o fabrico destes dispositivos, procedeu-se à sua caracterização, tanto a nível eléctrico como óptico.

Na etapa seguinte, interpretou-se o comportamento dos dispositivos, de modo a conseguir o seu aperfeiçoamento, reflectindo sobre os princípios a eles adjacentes e as limitações essenciais aos processos de fabrico.

No trabalho realizado foi obtido um vasto conjunto de células solares orgânicas com resultados bastante relevantes, pelo que se apresentou pertinente proceder a uma análise cautelosa, de modo a obter uma explicação para os resultados conseguidos. Assim, pode dar-se um impulso ao desenvolvimento deste tipo de células, que poderão servir de base a projectos que se encontram em fase de estruturação, nomeadamente em áreas cuja aplicação é demasiado especializada.

Com este trabalho experimental pretendeu-se igualmente adquirir competências no fabrico de células solares orgânicas flexíveis, que actualmente constitui ainda um campo algo incipiente em Portugal, mas que começa já a despertar muito interesse do ponto de vista industrial, para aplicações muito específicas que vão desde vestuário, mochilas ou guarda-sóis a janelas e telhados (figura 1.1).



Figura 1.1 Aplicações de células solares orgânicas.

2. Células Solares em Geral

O princípio de uma célula solar fotovoltaica consiste na conversão da luz solar directamente em electricidade, o que se consegue através do efeito fotovoltaico. A constituição da célula é baseada em dois semicondutores com polaridades diferentes, que geram carga eléctrica para um circuito externo quando exposta à radiação solar. A célula solar comum consiste em duas camadas de semicondutores, um que transporta carga negativa (*tipo n*) e outro que transporta carga positiva (*tipo p*) que juntos formam uma junção p-n.

A natureza espectral da luz solar é um aspecto fundamental quando se trata da realização de uma célula solar eficiente. Quando a célula é exposta à radiação solar, a energia dos fotões incidentes superior ao valor de banda de energia proibida do semicondutor é absorvida pelos electrões, permitindo a sua deslocação para a banda de condução, iniciando-se assim o processo de geração de electricidade. Nos materiais semicondutores, os electrões têm uma fraca ligação com o núcleo ocupando a banda de valência. Por cada carga negativa móvel gerada (electrão), uma carga positiva móvel é igualmente gerada, designada buraco ou lacuna, contribuindo deste modo para o processo de conversão energética. Os electrões e as lacunas, quando se encontram próximos da junção p-n, são deslocados em sentidos opostos pela acção de um campo eléctrico externo até ao contacto onde os electrões são conduzidos ou simplesmente capturados pelos contactos. Este contacto pode estar associado a um circuito externo onde os electrões perdem energia ao alimentar uma fonte luminosa, por exemplo (figura 2.1), voltando em seguida para a banda de valência do material através de um segundo contacto, fechando o circuito [4]. Deste modo os dispositivos electrónicos podem utilizar a energia solar convertida pela célula.

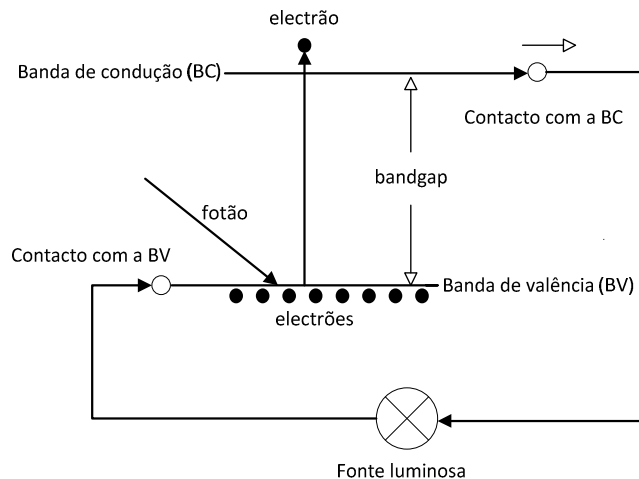


Figura 2.1 Relação entre a energia e as fronteiras espaciais numa célula solar.

O estudo das células solares tem sido mais intensivo desde a última metade do século passado, quando foi reportada a primeira célula solar baseada em silício cristalino, desenvolvida pelos laboratórios Bell [5]. Da primeira geração faz parte a tecnologia *standard* de silício cristalino e multicristalino, possuidora de cerca de 85% do mercado. A chegada da segunda geração foi provocada pela tentativa de reduzir o custo associado à tecnologia das células da geração anterior, nomeadamente através do desenvolvimento tanto de materiais de mais baixo custo como de sistemas produtivos mais eficientes. Nesta geração foram desenvolvidas tecnologias com películas finas sobre substratos rígidos (vidro ou cerâmica), que possuem

uma cota de mercado de aproximadamente 10%. A terceira geração agrupa as designadas células solares de semicondutores orgânicos e podem ser de vários tipos (poliméricas, *small-molecules* e *dye sensitised*).

Procedendo-se à actualização desse estudo, nos dias de hoje pode dizer-se que o desenvolvimento da tecnologia fotovoltaica se encontra na quarta geração, assistindo-se à utilização de nanotecnologias para deposição de películas finas sobre substratos flexíveis e à criação de células com um melhor aproveitamento de todo o espectro solar.

Em seguida, apresenta-se a tabela 2.1 onde se podem ver as eficiências típicas para os diferentes tipos de células.

Tipo de Célula	Eficiência (η%)
Silício	
	cristalino 25,0
	multicristalino 20,4
III-V	
	GaAs (cristalino) 26,1
	GaAs (filme fino) 26,1
	InP (cristalino) 22,1
Calcogénicos	
	CIGS 19,4
	CdTe 16,7
Silício Amorfo	9,5
<i>dye sensitised</i>	10,4
Polímero e/ou <i>small molecules</i>	5,2
Multijunções	
	GaInP/GaAs/Ge 32,0
	GaInP/GaAs 30,3
	GaAs/CIS (filme fino) 25,8

Tabela 2.1 Eficiências para os vários tipos de células [6].

2.1 Células Solares Orgânicas

Os materiais orgânicos, cuja disponibilidade é ilimitada, têm potencial para desenvolver uma tecnologia a longo prazo, economicamente viável, tendo por base materiais que não prejudicam o ambiente. Estes materiais são uma boa alternativa aos semicondutores inorgânicos, como o silício, não apenas por serem menos custosos como também terem elevados coeficientes de absorção óptica, o que oferece a possibilidade de fabricar dispositivos finos. Devido a estas características, nas últimas décadas, o interesse no campo da electrónica flexível (*flexible electronic*), também denominada electrónica de plástico, tem aumentado consideravelmente [7]. Estes materiais são moléculas ou polímeros, cuja principal estrutura associada é composta por carbono.

Os dispositivos baseados em semicondutores orgânicos, na sua forma mais simples, são camadas orgânicas dispostas entre dois eléctrodos. A função do dispositivo está relacionada com as características físico-químicas do material orgânico como, por exemplo, a afinidade electrónica, potencial electroquímico, mobilidade dos portadores de carga ou potencial de ionização. Esta função é também influenciada pelas configurações dos eléctrodos bem como as funções de trabalho, no caso dos metais.

A área dos fotovoltaicos orgânicos tem vindo a adquirir bastante relevância, pois oferece a capacidade de produção de células solares com grandes dimensões a baixo custo, conseguida através de processos de fabrico como o *inkjet printing*, o *roll-to-roll* ou *doctor blading*, em que são usadas baixas temperaturas, que

variam entre os 20°C e os 200°C [8,9]. Esta área tem suscitado muito interesse tanto por parte da investigação como da indústria, devido às características que estes dispositivos oferecem, de entre as quais se destacam o custo reduzido, flexibilidade, semi-transparência, pouca espessura e leveza, resistência, e produção de energia limpa para aplicações interiores e exteriores. Dado este conjunto de características, as células solares orgânicas podem integrar-se nas mais diversas aplicações, desde janelas a têxteis e até em aplicações aeroespaciais [10], onde os restantes tipos de células não podem ser aplicadas.

A célula fotovoltaica orgânica típica consiste numa camada activa orgânica disposta entre dois eléctrodos diferentes, o ânodo e o cátodo. É imprescindível que um dos eléctrodos seja transparente de forma a permitir a passagem da luz (fotões) para a camada activa (figura 2.2). Normalmente, o eléctrodo transparente é o ânodo e é um óxido condutor transparente (TCO- *transparent conductive oxide*) [11].

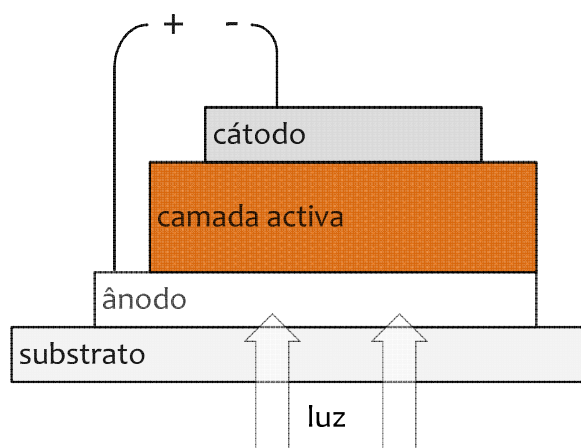


Figura 2.2 Esboço de uma célula solar orgânica.

Os primeiros dispositivos fotovoltaicos produzidos com materiais orgânicos foram obtidos com polímeros conjugados condutores de lacunas. O material mais frequentemente usado foi o *polyacetylene* (PA) [12], sendo os dispositivos constituídos apenas por uma camada activa simples ou homojunção. As eficiências destes dispositivos eram bastante baixas, cerca de 0,1%, tornando difícil a sua aplicabilidade [13]. Entretanto, foram utilizadas diferentes classes de polímeros conjugados, dadores de electrões, como os *polythiophenes* (PT), *polyphenylenevinylenes* (PPV) entre outros, misturando-se estes materiais com dadores de lacunas apropriados. Um factor que contribuiu fortemente para uma melhor performance da célula foi a junção de um aceitador de electrões com um dador de electrões na mesma célula, aumentando consideravelmente a sua eficiência para cerca de 1% [14], despoletando um novo interesse neste tipo de dispositivos. Este conceito é denominado por heterojunção, que é comum aos três tipos de células solares orgânicas existentes, as electroquímicas (*dye-sensitised*), as planares e as do tipo "*bulk heterojunction*".

As propriedades fotovoltaicas destes polímeros conjugados têm sido extensamente investigadas. A melhoria das técnicas de deposição, a aptidão para a síntese de novos materiais orgânicos e a compreensão da física envolvida nestes dispositivos, conduziu a um aumento da sua eficiência para cerca de 5% em laboratório [15,16].

Deve também referir-se que existe outra alternativa aos fotovoltaicos inorgânicos, as células solares electroquímicas (*dye-sensitised*), referidas anteriormente. Estas células são compostas por uma camada de TiO₂ (dióxido de titânio), um corante orgânico e um electrólito [17] e foram reportadas eficiências de 10% (tabela 2.1) para este tipo de dispositivos. Apesar de este género de células ter obtido um grande impacto

científico, a fraca reprodutibilidade dos resultados em laboratório leva a crer que a sua integração na indústria seja protelada.

2.2 Polímeros e Materiais Orgânicos Semicondutores

2.2.1 Princípios de funcionamento

2.2.1.1 Bandas de energia em semicondutores orgânicos

Os semicondutores orgânicos possuem uma estrutura electrónica baseada em electrões π conjugados. Um sistema orgânico conjugado é formado por cadeias carbono-carbono simples e duplas dispostas de forma alternada (figura 2.3). As ligações simples são designadas por ligações σ estando relacionadas com electrões localizados. Por seu turno, as ligações duplas incluem uma ligação σ e outra π . Os electrões que se encontram na ligação π têm maior mobilidade comparativamente com os electrões da ligação σ e podem deslocar-se de um átomo para outro devido à sobreposição das suas orbitais π . A sobreposição das ligações p_z cria orbitais ligantes π e anti-ligantes π^* , que são tratadas como bandas de valência e de condução, respectivamente, à semelhança dos semicondutores inorgânicos. Os orbitais π são igualmente divididos em orbital molecular de mais baixa energia não ocupada, (*LUMO* - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e como orbital molecular de mais alta energia ocupada (*HOMO* - *Highest Occupied Molecular Orbital*). Deste modo, o nível *HOMO* corresponde às orbitais ligantes π e o *LUMO* equivale às orbitais anti-ligante π^* , tendo estas uma energia superior.



Figura 2.3 Alternância entre ligações simples e duplas da estrutura do poliacetileno.

Quando existe sobreposição das orbitais π entre moléculas vizinhas, pode ocorrer uma mudança electrónica intermolecular dentro dos níveis *HOMO* e *LUMO*. No entanto, dada a fraqueza das ligações de *Van der Waals*, esta troca é de tal forma ineficiente que os electrões estão mais fixos em moléculas individuais. Uma vez que as ligações covalentes são fortes, não existem electrões livres como no caso dos semicondutores inorgânicos.

As interações intermoleculares nos materiais orgânicos com sistemas π conjugados induzem desdobramentos nos níveis *HOMO* e *LUMO*, dando origem a bandas estreitas que consistem em intervalos energéticos designados por *bandgap*, também designados como hiatos de energia, que podem variar entre 1eV e 4eV, correspondendo à energia mínima para gerar um estado excitado. O *bandgap*, na maioria dos casos, diminui com o acréscimo da deslocalização, visto que o sistema π electrónico aumenta. É o sistema de orbitais π deslocalizadas que concede às moléculas orgânicas as propriedades electrónicas essenciais como absorção e emissão de luz, geração de cargas e o seu respectivo transporte [18-20]. Na figura 2.4 podemos ver alguns exemplos de moléculas que contêm as supracitadas características, bem como algumas estruturas tipicamente usadas em células solares orgânicas.

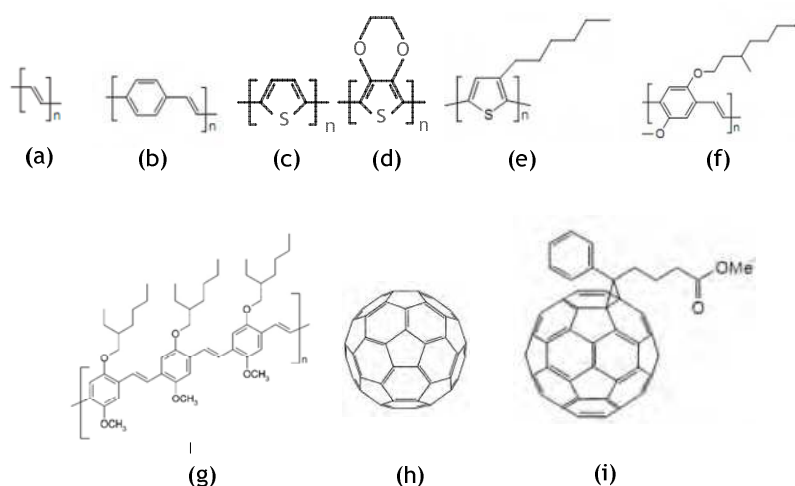


Figura 2.4 Estrutura química de algumas moléculas orgânicas com orbitais deslocalizadas: (a) poly(acetylene) PA, (b) poly(para-phenylene-vinylene) PPV, (c) polythiophene (PT), (d) poly ethylene dioxythiophene (PEDOT), (e) poly(3-hexyl thiophene) P3HT, (f) derivado do PPV (MDMO-PPV), (g) derivado do PPV (MEH-PPV), (h) buckminsterfullerene (C₆₀), (i) um derivado do C₆₀ (PCBM).

2.2.1.2 Junção Metal-Semicondutor

Sempre que um metal e um semicondutor estão em contacto dão origem a uma barreira na união dos dois materiais, que é responsável pela condução da corrente e pela capacidade eléctrica. Ao associar os dois materiais, os seus níveis de Fermi vão-se alinhando enquanto se atinge o equilíbrio. No semicondutor tipo *n* o nível de Fermi está próximo da banda de condução (*LUMO*) e no tipo *p* este está próximo da banda de valência (*HOMO*).

Se a função de trabalho do semicondutor (tipo *n*) for inferior à do metal, forma-se uma zona de depleção (com carga positiva) no semicondutor (no metal é inexistente), surgindo uma barreira rectificadora ou *Schottky*. As bandas de condução (*LUMO*) e valência (*HOMO*) junto à junção vão encurvar (*band bending*) (figura 2.5 (a) 2). Os electrões do semicondutor, para conseguirem passar para o metal, vão encontrar uma barreira que dificulta a sua passagem, tornando assim a junção metal-semicondutor rectificadora. Se for aplicada uma tensão em regime inverso (*reverse bias*), a zona de depleção e a barreira aumentam, impedindo que os electrões passem do semicondutor para o metal. Em regime directo (*forward bias*), a barreira e a zona de depleção diminuem facilitando a passagem dos electrões do semicondutor para o metal. Para uma junção em que a função de trabalho do metal é inferior à do semicondutor (tipo-*n*), as bandas de energia próximas à junção vão dobrar (figura 2.5 (b) 2), formando uma junção ohmica. Os electrões do semicondutor facilmente passam para o metal. Uma análise análoga pode ser feita para o caso da junção metal-semicondutor, sendo o semicondutor do tipo *p*.

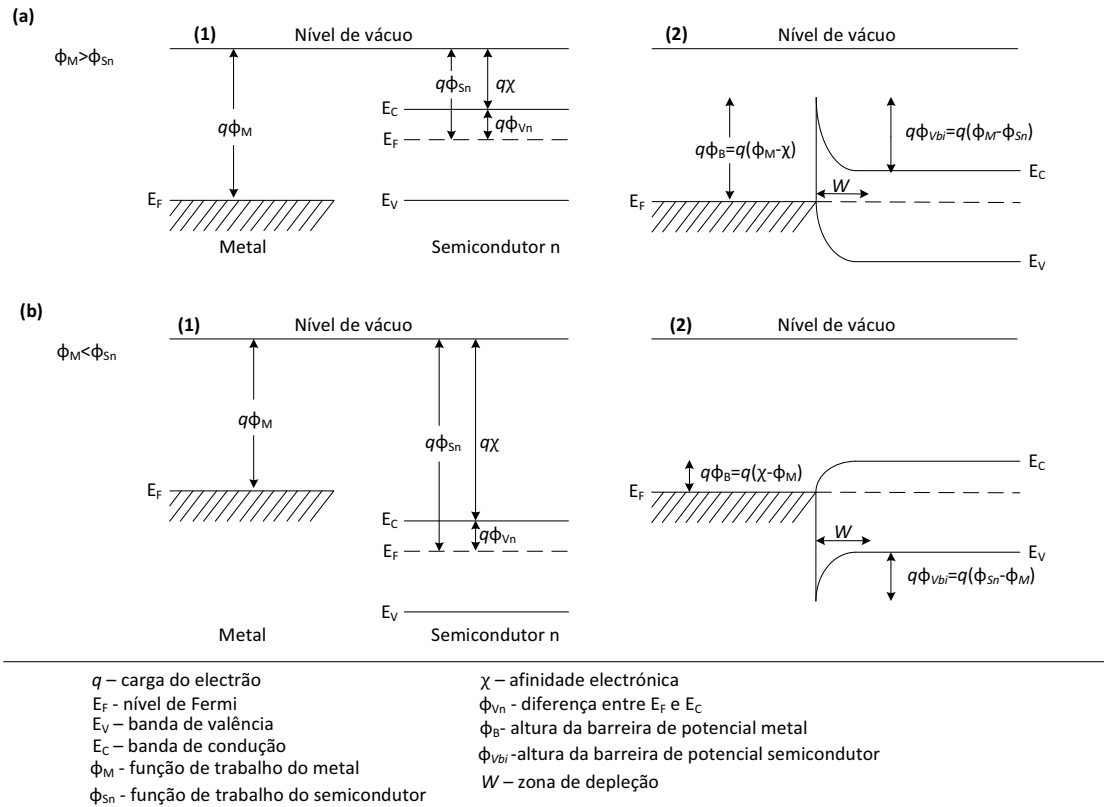


Figura 2.5 Junção metal-semicondutor, (a) $\phi_M > \phi_{Sn}$, (b) $\phi_M < \phi_{Sn}$, (1) antes do contacto, (2) após equilíbrio.

A dependência da densidade de corrente com o potencial aplicado na junção *Schottky* é dada por [21],

$$J = J_0 \left(\exp \left(\frac{qV}{nk_B T} \right) - 1 \right) \quad (2.1)$$

onde J representa a densidade de corrente, J_0 a densidade de corrente de saturação, que é obtida pelo modelo termiônico ou pelo modelo de difusão [22], V é o potencial aplicado, n o factor de idealidade, k_B a constante de *Boltzmann* e T a temperatura. De modo a facilitar o calculo de J_0 considera-se o modelo termiônico, que é constante, aplicando-se na maioria das junções ideais com exactidão. Ao verificarem-se perdas internas, que fazem diminuir o valor da tensão aplicada, considera-se uma resistência em série (R_S). Assim a tensão é dada por $V' = V - JAR_S$, e que na equação 2.2 pode ser rescrita como,

$$J = J_0 \left(\exp \left(\frac{q(V - JAR_S)}{nk_B T} \right) - 1 \right) = J_0 \left(\exp \left(\frac{qV'}{nk_B T} \right) - 1 \right) \quad (2.2)$$

Para valores reduzidos do potencial aplicado em regime directo, observa-se uma dependência linear da densidade de corrente com o potencial aplicado. Esta indica a existência de uma resistência em paralelo (R_p) e a densidade de corrente passa a ser dada por,

$$J = J_0 \left(\exp \left(\frac{qV'}{nk_B T} \right) - 1 \right) + \frac{V'}{R_p \times A} \quad (2.3)$$

Esta equação é utilizada para descrever completamente o processo eléctrico das junções *Schottky*.

Para se compreender o comportamento rectificador de um dispositivo semiconductor, é conveniente ver o modelo associado ao sistema metal-isolador-metal (*MIM*).

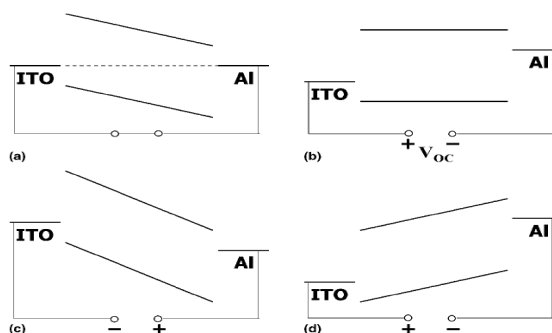


Figura 2.6 Esquema de um metal-isolador-metal, (a) curto-circuito, (b) circuito aberto, (c) regime inverso, (d) regime directo [23].

Mostra-se, no esquema anterior, um semiconductor entre dois eléctrodos com diferentes funções de trabalho: um é o ITO (*indium tin oxide*), correspondendo ao grupo dos TCO, e o outro é alumínio. Encontram-se representados os níveis *HOMO* e *LUMO*, para o semiconductor, e os níveis de Fermi, para os eléctrodos.

Em curto-circuito (a), sem a aplicação da tensão, a corrente é muito pequena em condições *dark* (escuro) e o campo eléctrico interno é resultado da diferença das funções de trabalho dos eléctrodos. Com o dispositivo iluminado, os portadores de carga são separados e eventualmente capturados nos eléctrodos. Os electrões são deslocados até ao eléctrodo com menor função de trabalho e as lacunas para o oposto. É nesta região que o dispositivo funciona como célula solar. Em (b), temos a condição de circuito aberto, denominado “*flat band condition*”, que ocorre quando a densidade de corrente é nula. A tensão aplicada no dispositivo igual à tensão em circuito aberto (V_{OC}) corresponde à diferença das funções de trabalho dos metais, equilibrando o campo eléctrico interno. Na figura (c), o dispositivo encontra-se a funcionar em regime inverso, onde apenas flui uma pequena densidade de corrente J_0 nas condições *dark*. Na situação de iluminação, os portadores gerados devido ao campo eléctrico movem-se na direcção dos respectivos eléctrodos. Neste regime, o dispositivo funciona como um fotodetector. Na aplicação de um potencial em regime directo, superior a V_{OC} (d), os eléctrodos conseguem injectar cargas eficientemente para o semiconductor, e, caso estas se recombinem radiativamente, o dispositivo funciona como um *led*.

2.2.1.3 Absorção de fótons e criação de excitões

Numa célula solar orgânica para a conversão de luz em corrente eléctrica são necessárias três etapas. A primeira fase consiste na absorção de um fóton excitando um electrão para o nível *LUMO*, originando uma lacuna no nível *HOMO* que cria um excitão (par electrão-lacuna). Após a criação do mesmo, temos a sua difusão na zona onde se dá a separação de carga. A terceira etapa consiste no transporte da carga até aos eléctrodos, do ânodo para as lacunas e do cátodo para os electrões. Aquando da separação do par electrão-lacuna, a energia potencial destes é equivalente à diferença dos quasi-níveis de Fermi, que equivale à diferença dos potenciais electroquímicos. Assim, a fotovoltagem será tanto maior quanto maior for a duração de desdobramento dos quasi-níveis de Fermi durante o transporte de carga na interface dos eléctrodos. É de salientar que desvios dos níveis de energia e/ou encurvamento das bandas nos contactos não ideais podem levar a uma diminuição da fotovoltagem.

A corrente eléctrica produzida por uma célula fotovoltaica orgânica, corresponde à quantidade de cargas que chegam aos eléctrodos e depende das fracções de fotões que são absorvidos (η_A), da difusão dos excitões na camada activa (η_{diff}), da separação do par electrão-lacuna (η_{diss}), do transporte de carga até aos eléctrodos (η_{tr}) e, por último, da colecção das cargas nos respectivos eléctrodos (η_{CC}). Estes factores determinam a eficiência da fotocorrente total (η_{Total}).

$$\eta_{Total} = \eta_A \times \eta_{diff} \times \eta_{diss} \times \eta_{tr} \times \eta_{CC} \quad (2.4)$$

A quantidade de fotões absorvidos depende da diferença de energia entre o *HOMO* e o *LUMO*, do coeficiente de absorção, da espessura da camada activa e também das múltiplas reflexões, como contactos metálicos, por exemplo. O número de excitões que se difundem na camada activa é relevante tendo em conta que aumenta a probabilidade dos processos seguintes se realizarem para a conversão de luz em electricidade. Outro aspecto a considerar é a fracção dos pares electrão-lacuna separados. Neste caso, é importante saber se o excitão possui um comprimento de difusão suficiente longo para encontrar um campo eléctrico interno de forma a poder ocorrer a dissociação. Para que haja transporte de carga até aos eléctrodos, os portadores de carga necessitam de algo que os mova para os mesmos, que na maioria dos casos se concretiza através de um gradiente de potencial electroquímico dos electrões e lacunas. O campo eléctrico interno também desempenha a função de deslocação dos portadores de carga até aos eléctrodos correspondentes. Ao campo eléctrico está associada uma corrente de deriva e com o potencial electroquímico dos portadores está relacionado uma corrente por difusão. A captação das cargas nos respectivos eléctrodos ocorre de uma forma muito eficiente, sendo $\eta_{CC} \approx 1$ [24-27].

2.2.2 Conceito de *bulk heterojunction*

Os dispositivos de mais simples fabrico são constituídos por um único semiconductor orgânico na sua camada activa. Estes dispositivos fotovoltaicos foram designados por homojunção (*homojunction*) apresentando baixas eficiências. Uma grande parte do desenvolvimento verificado no aperfeiçoamento da performance dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos baseia-se no uso de dois materiais na camada activa, um dador e outro aceitador de electrões. Este tipo de dispositivos fotovoltaicos orgânicos é designado por heterojunções (*heterojunction*). A ideia por detrás desta heterojunção consiste em usar dois materiais com diferentes afinidades electrónicas e potenciais de ionização. Na interface dos dois materiais o potencial resultante é forte e deve favorecer a dissociação do excitão. O electrão vai ser captado pelo material com maior afinidade electrónica e a lacuna pelo material com menor potencial de ionização, desde que as diferenças na energia potencial sejam maiores do que a energia de ligação do excitão. Nos dispositivos com este conceito a separação de excitões é muito mais eficiente do que a de dispositivos com um único material na camada activa [13,28]. Entre as células solares orgânicas com esta característica encontram-se as de tipo *two-layer*, *bulk*, *molecular*, *double-cable polymers* (figura 2.7) [7]. Aliando este maior grau de eficiência aos melhores resultados, reprodutibilidade e interesse industrial, neste trabalho foi utilizada a célula do tipo *bulk heterojunction*.

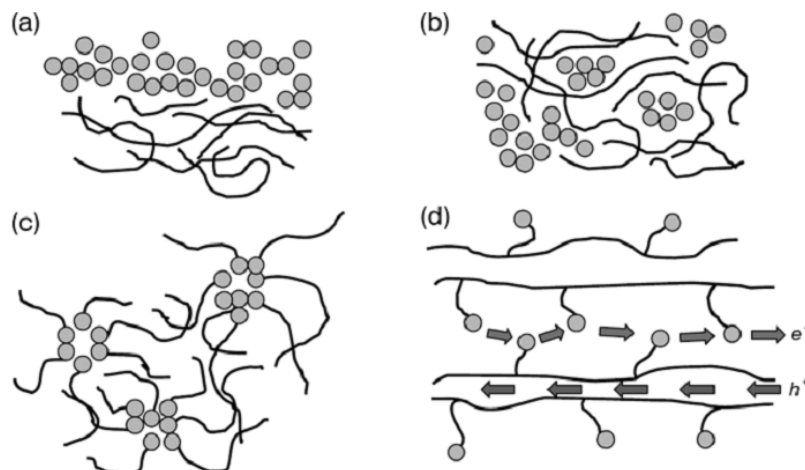


Figura 2.7 Representação dos diferentes tipos de morfologias de *heterojunction*. (a) *two-layer*, (b) *molecular*, (c) *molecular*, (d) *double-cable polymers*.

O dispositivo deste tipo consiste na mistura de materiais dador e aceitador numa camada activa para que a área de interface dador-aceitador seja maior e permitindo que esta se encontre a uma distância similar ou menor do que o comprimento de difusão dos excitões. Deste modo, os processos de recombinação do excitão são minimizados bem como o impacto das baixas mobilidades características dos materiais orgânicos, levando a que haja constantemente uma relação linear entre a fotocorrente e intensidade da luz [27-30] (ou sublinear).

Na figura 2.8 apresenta-se um esquema das várias etapas que decorrem num dispositivo do tipo *bulk heterojunction*. Os fotões provenientes da luz solar são absorvidos dentro da célula solar orgânica excitando as moléculas do material dador (1), levando à criação de excitões. Estes começam a difundir ainda dentro da fase do dador (2) e se acaso se encontrarem na interface com o aceitador, mais rapidamente acontece a dissociação (3), levando à separação da carga. Os pares electrão-lacuna, que se encontram na interface dador/aceitador, podem ter uma ligação de Coulomb e é necessário um campo eléctrico que as separe em cargas livres. Após a separação destas cargas, os electrões (lacunas) são transportados (4) com a ajuda do campo eléctrico, causado pelo uso de eléctrodos, com diferentes funções de trabalho, até ao cátodo (ânodo) onde são recolhidos pelos eléctrodos (5) e conduzidos para um circuito externo. Por isto, a geração de carga ocorre em qualquer lugar da camada activa. A eficiência na conversão de um fotão em electrão aumenta drasticamente.

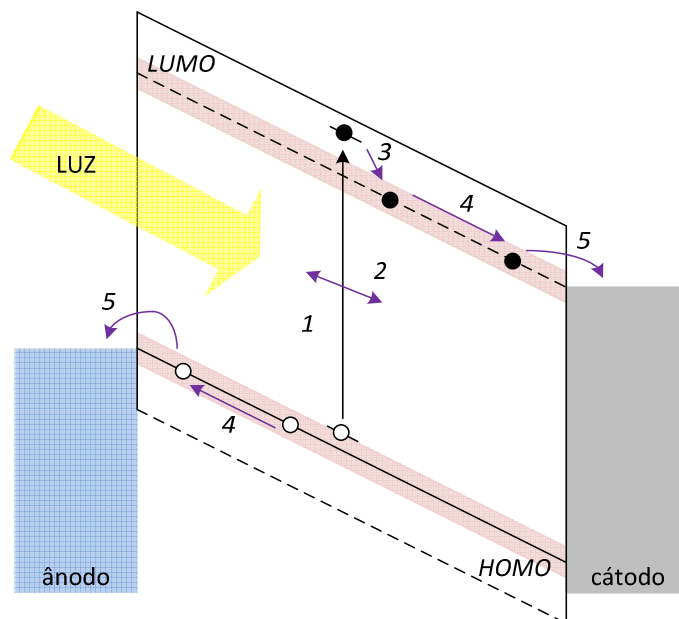


Figura 2.8 Esquema de bandas de energia de uma célula solar orgânica do tipo *bulk heterojunction*. Os números referem-se aos processos explicados no texto. A linha a cheio representa os níveis de energia do dador, enquanto que a linha a tracejado indica os níveis de energia do aceitador.

Como já foi anteriormente referido, ao combinar na mesma camada activa um material do tipo *p* (dador de electrões) com outro do tipo *n* (aceitador de electrões) deve ter-se em consideração que os excitões criados no material devem-se difundir na interface, de forma a permitir a separação de carga. Como estes possuem um curto tempo de vida, e baixas mobilidades, o comprimento de difusão dos excitões nos semicondutores orgânicos é baixo ($\approx 10\text{nm}$), impondo-se assim que a interface deva ser dessa ordem de grandeza, de modo a haver condições para a geração eficiente de carga que ocorre na camada activa. Embora os semicondutores orgânicos apresentem altos coeficientes de absorção (superiores a 10^5cm^{-1}) uma camada dupla com cerca de 20nm de um dador e um aceitador não é suficientemente densa, do ponto de vista óptico, para evitar que os fotões atravessem a camada e sejam absorvidos. A solução para esse problema é justamente a mistura de ambos os tipos de materiais na mesma camada. Examinando a tendência intrínseca dos polímeros na separação de fases, estes podem fazer à escala nanométrica variadas junções no *bulk*, de forma a criar a camada activa e assegurar a dissociação dos excitões fotogerados, independentemente da sua espessura.

Naturalmente, para uma maior eficiência, continua a ser necessário um *offset* de energia entre os níveis dador e aceitador. A eficiente captura da carga nos eléctrodos é então praticável através da escolha adequada dos mesmos, cuja função de trabalho deve ser próxima do nível *LUMO* do aceitador e a outra próxima do nível *HOMO* do dador. O *bandgap* efectivo dado pela diferença dos níveis *HOMO* e *LUMO* do dador e aceitador, respectivamente, devem corresponder ao valor máximo possível do V_{oc} para o dispositivo fotovoltaico.

Foram reportadas eficiências na ordem dos 5% [5,31] para dispositivos baseados em estruturas do tipo *bulk heterojunction*.

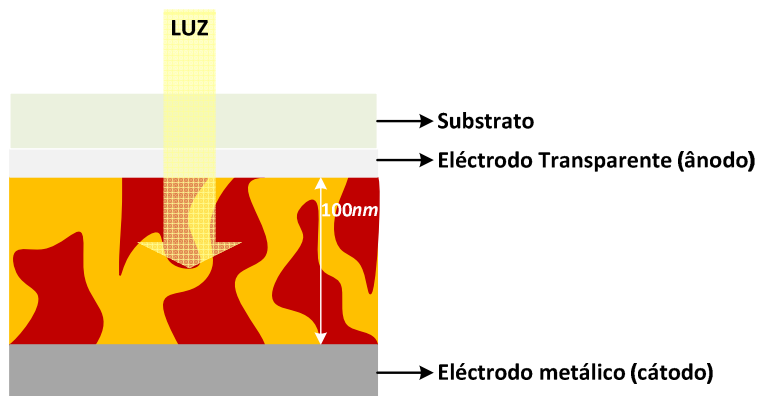


Figura 2.9 Representação esquemática de uma célula solar do tipo *bulk heterojunction*, mostrando a separação de fase entre doador (laranja) e aceitador (vermelho).

3. Caracterização de uma célula solar

3.1 Condições de Teste Padrão

As condições de teste padrão (*standart test conditions*) foram criadas para simplificar a comparação entre os dispositivos fotovoltaicos. Estas têm fundamento no espectro da radiação solar considerando o dia de céu limpo com uma intensidade de 1000 W m^{-2} (100 mW cm^{-2}), medido numa superfície plana com um ângulo de incidência de $48,2^\circ$. O espectro resultante tem em conta as concentrações dos constituintes da atmosfera terrestre tais como vapor de água, dióxido de carbono, nitrogénio, oxigénio e aerossóis. Este é denominado por *Air Mass 1.5* ou *AM 1.5* e aborda tanto a componente directa como a componente difusa da radiação solar. Também faz parte destas condições padrão uma temperatura ambiente de 25°C .

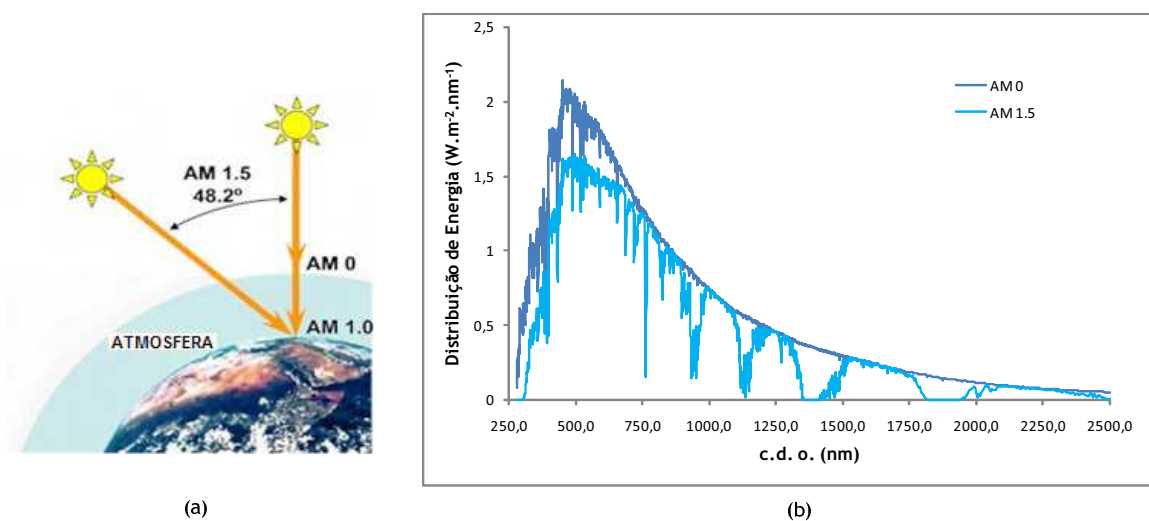


Figura 3.1 (a) Definição de AM 0, AM 1 e AM 1.5. (b) Espectro da radiação solar de AM 0 e AM 1.5.

3.2 Características de um dispositivo fotovoltaico

Os parâmetros básicos que descrevem o desempenho de uma célula solar fotovoltaica, assim como o seu comportamento eléctrico, podem ser extraídos pelo gráfico da densidade de corrente vs tensão (J - V), figura 3.2 (a). Estes consistem na densidade de corrente em curto-circuito (J_{SC}), tensão em circuito aberto (V_{OC}), potência máxima (P_{MAX}), factor de forma (FF) e eficiência na conversão da luz em corrente eléctrica (η). Para uma análise comparativa são representados no mesmo gráfico duas situações distintas, resultantes da total ausência de luz (*dark*) ou sob iluminação (*light*). A figura 3.2 (b) mostra o gráfico característico da densidade da corrente em função da tensão com a representação semi logarítmica, também comumente utilizado.

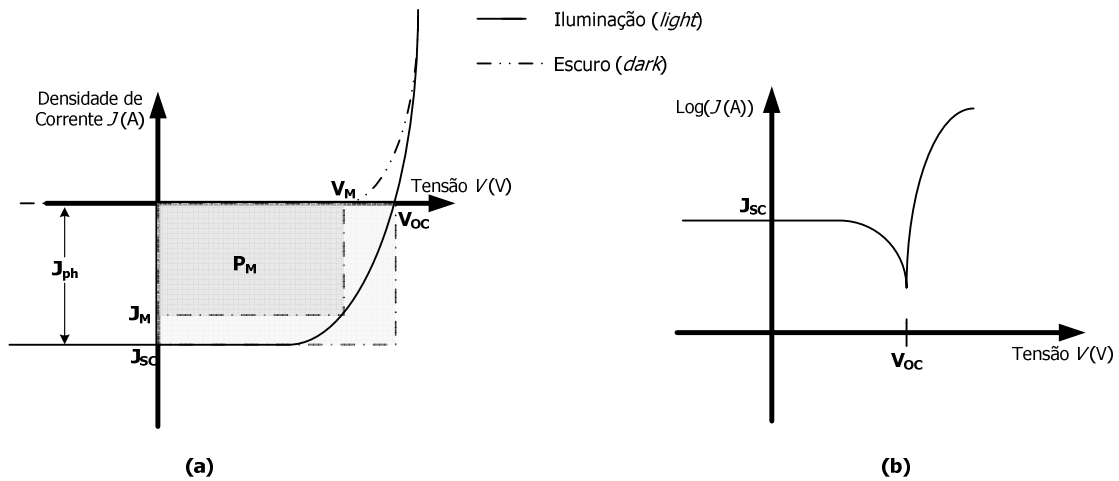


Figura 3.2 Curva J - V característica de uma célula solar em que J_{ph} representa o valor da densidade de fotocorrente, J_{sc} a densidade de corrente em curto-circuito, V_{oc} a tensão em circuito aberto e P_{MAX} a potência máxima extraída pela célula.

O primeiro parâmetro a ser retirado do gráfico é J_{sc} que representa a densidade de corrente em curto-circuito, isto é, a quantidade de fotocorrente gerada quando o dispositivo se encontra iluminado para um potencial igual a zero ($V=0$). Quando se aplica uma tensão externa oposta ao campo eléctrico que é criado na zona de depleção, a fotocorrente produzida é anulada. Esse valor de tensão é designado por tensão em circuito aberto, V_{oc} . O dispositivo fotovoltaico gera electricidade para valores de tensão entre 0 e V_{oc} ($0 < V < V_{oc}$), que corresponde ao quarto quadrante da curva característica J - V , como se pode verificar na figura 3.2 (a). No intervalo referido, obtemos o máximo de potência eléctrica, P_{MAX} , produzida pelos dispositivos sendo este o ponto onde o produto da corrente I e a tensão V atinge o valor máximo ($I_{MAX} \times V_{MAX}$). O valor P_{MAX} transforma-se assim num ponto essencial, pois é uma variável de outro parâmetro muito relevante num dispositivo fotovoltaico, o factor de forma (FF), dado pela equação 3.1. Este revela a qualidade da forma de uma célula solar fotovoltaica, definida pela razão entre a potência máxima extraída (P_{MAX}) e o limite teórico, em que é dado por $I_{sc} \times V_{oc}$, que, por sua vez, é dado pela área do maior rectângulo, como se pode verificar na figura 3.2 (a).

$$FF = \frac{P_{MAX}}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{V_{MAX} \times I_{MAX}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (3.1)$$

Outro parâmetro a considerar num dispositivo fotovoltaico é a eficiência na conversão de luz em electricidade (η). Esta relaciona a quantidade da potência total da luz incidente (P_{IN}) sobre a célula fotovoltaica que é convertida em potência eléctrica (P_{MAX}). Essa relação é dada pela equação 3.2:

$$\eta = \frac{P_{OUT}}{P_{IN}} = \frac{P_{MAX}}{P_{IN}} = \frac{V_{MAX} \times I_{MAX}}{P_{IN}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{IN}} \quad (3.2)$$

Dada a inexistência de um simulador solar para caracterizar os dispositivos fotovoltaicos, foram usadas uma lâmpada incandescente de tungsténio (potência eléctrica 40W com alguma filtragem na zona do infravermelho) e uma lâmpada de Xénon (potência eléctrica 150W). Foi também considerada a temperatura dos dispositivos, que se pretende que seja de aproximadamente 25°C, designada temperatura ambiente. A potência óptica incidente nas células foi determinada através de um fotodetector calibrado. Para se reproduzirem as condições AM 1.5, efectuou-se a correcção no cálculo do valor da eficiência. Na

figura 3.3 podem observar-se os espectros das fontes de irradiação e também se apresenta, para comparação, o espectro solar em condições de teste padrão.

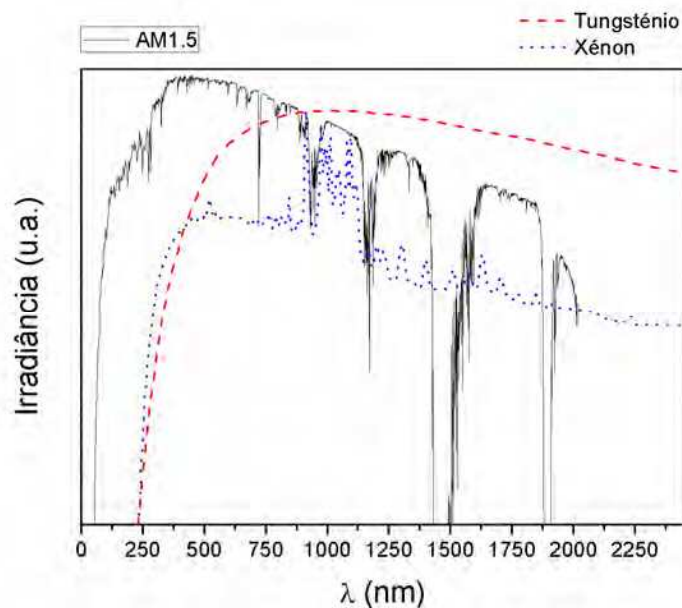


Figura 3.3 Espectros de emissão (escala logarítmica) da lâmpada de tungsténio e da lâmpada de Xénon. Para que se possa proceder a uma comparação, é mostrado o espectro solar em condições AM1.5. Os gráficos não estão na mesma escala de intensidades [32].

Da análise da figura verifica-se uma proximidade na forma espectral. No entanto, existem pequenas diferenças entre os espectros das lâmpadas e o AM 1.5, o que não permite que as eficiências sejam calculadas efectivamente nas condições de AM 1.5. Este facto requer alguma atenção na análise comparativa directa entre as eficiências obtidas, fazendo-se assim uma extrapolação para as condições de teste padrão.

3.3 Circuito Equivalente

As células fotovoltaicas podem ser caracterizadas recorrendo a um modelo eléctrico bastante simples, como se pode constatar pela figura 3.4.

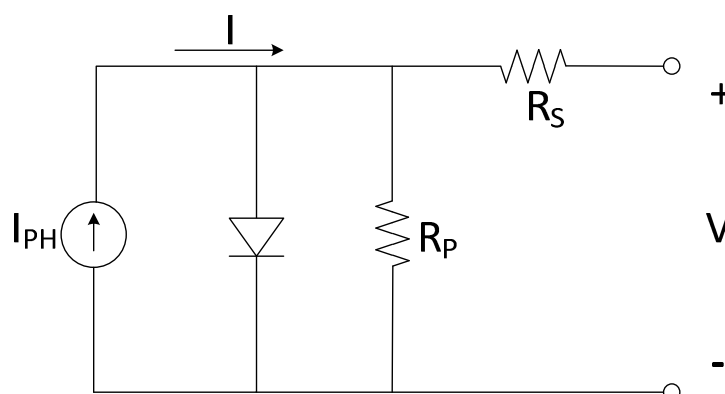


Figura 3.4 Figura representativa de um circuito equivalente de uma célula solar. I_{PH} representa a fotocorrente, R_P e R_S são as resistências em paralelo e em série, respectivamente.

O circuito equivalente presente é utilizado geralmente para células solares inorgânicas. Embora os processos próprios dos semicondutores orgânicos poderem diferir dos inorgânicos, os mecanismos fundamentais de perdas são os mesmos, possibilitando a aplicabilidade do circuito equivalente em ambos os casos [33-37].

Este modelo surge na sequência da aproximação do comportamento da junção $p-n$ a um díodo. Para além deste componente, tem-se em conta a corrente J_{PH} (fotocorrente), que é proporcional à luminosidade. Tem também duas resistências que representam fenómenos internos, a resistência paralelo (R_p), que simboliza as perdas devido à recombinação de carga no interno da célula, e a resistência série (R_s), que simboliza a resistência interna do circuito.

A densidade de corrente total que passa no circuito, em condições de iluminação, é dada pela equação 3.3.

$$J = J_D + J_{Rp} - J_{PH} \quad (3.3)$$

onde J_T é a densidade de corrente total do circuito equivalente que resulta da soma de três densidades de corrente: J_D , que atravessa o díodo, J_{Rp} , na resistência em paralelo, e J_{PH} , que representa a densidade de corrente gerada pela incidência de luz no dispositivo.

A obtenção da seguinte equação, resulta da substituição da densidade de corrente no díodo e na resistência em paralelo,

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{q(V - JAR_s)}{nkT}\right) - 1 \right] + \frac{V - JAR_s}{AR_p} - J_{PH} \quad (3.4)$$

e define a forma da curva $J-V$, representada na figura 3.2.

A resistência R_p pode ser estimada determinando o declive da curva quando $V=0$, na qual se obtêm a seguinte aproximação,

$$R_p \approx \left(\frac{JA}{V}\right)_{V=0}^{-1} \quad (3.5)$$

Na região dos pequenos potenciais o díodo não contribui significativamente para a condução, sendo a densidade de corrente determinada por R_s e R_p . A resistência R_p é muito maior do que R_s . Assim R_p tem o contributo no gráfico de $J-V$ onde se verifica uma dependência linear na região dos pequenos potenciais [2,38].

A resistência R_s relaciona-se com a mobilidade dos portadores de carga no dador e no aceitador. O valor desta pode ser afectado pela existência da morfologia final do filme ou outras barreiras. O acréscimo de R_s está ligado ao aumento da espessura das camadas. Também se pode estimar o valor de R_s , determinando o declive da curva $J-V$ em $V=V_{OC}$, em que a aproximação é dada por,

$$R_s \approx \left(\frac{JA}{V}\right)_{V=V_{OC}}^{-1} \quad (3.6)$$

A não linearidade da curva $J-V$ é causada pelo díodo, que se comporta como uma resistência dependente da tensão e determina a assimetria da condutividade em polarização directa e inversa. A característica do $J-V$ do díodo é apenas equivalente à curva $J-V$ para a célula solar quando os valores de $R_s \rightarrow 0\Omega$ e $R_p \rightarrow \infty\Omega$. Para tensões maiores do que V_{OC} a corrente que atravessa o díodo é muito superior à

corrente que percorre R_p , passando deste modo R_s a dominar a forma da curva J-V na região dos potenciais elevados [38].

Embora a investigação nas células solares orgânicas tenha vindo a aumentar nos últimos anos, ainda não existe um conhecimento aprofundado sobre a foto-física dos materiais/polímeros orgânicos. Entre os principais problemas encontra-se o fraco ajuste ao modelo de *Schottky* ideal, mais propriamente quando se considera o valor de J_0 dado pelo modelo termiônico. Neste tipo de dispositivos, as densidades de corrente são baixas quando comparadas com os dispositivos inorgânicos, pois para potenciais mais baixos o efeito de difusão dos portadores de carga não pode ser omitido, sendo a densidade de corrente dominada pela componente da difusão. Já para potenciais elevados, domina a componente de deriva da densidade de corrente [39]. A equação típica de *Schottky* (equação 2.3), para as referidas situações, deixa de ser aplicável com exactidão sendo claro o desajuste entre os dados experimentais e a curva J-V. Numa tentativa de resolver essa situação, alguns factores devem ser considerados para um semiconductor orgânico, dado que este possui baixas mobilidades, permitindo que a densidade de corrente seja dominada, na maioria das vezes, por condução do tipo *SCLC* (*space charge limited current*). Nos dispositivos que incluam eléctrodos com diferentes funções de trabalho, o nível de Fermi cria um campo eléctrico designado por *built in electrical field*. Assim, o potencial de separação entre os eléctrodos é denominado por *built in voltage* (V_{bi}) que, dependendo dos eléctrodos, pode ter valores superiores a 1V. Por este motivo, o efeito do V_{bi} , para semicondutores orgânicos não pode ser, na maior parte dos casos, desprezado.

Foram desenvolvidos modelos por Pankaj [39], nos quais se considera que a espessura da camada activa é inferior à zona de depleção originada pelos eléctrodos, o que acontece quase sempre. Pode escrever-se uma expressão para J_0 (equação 3.4) recorrendo à equação da continuidade,

$$J_0 = \frac{1}{A} \frac{q^2 D_n N_c (\phi_1 - \phi_2 - V + IR_s)}{dk_B T \left(1 - \exp\left(\frac{-q(\phi_1 - \phi_2 - V + IR_s)}{nk_B T}\right) \right)} \exp\left(\frac{-q\phi_1}{nk_B T}\right) \quad (3.7)$$

em que q é a carga do electrão, N_c a densidade de estados efectivos na banda de condução, ϕ_1 e ϕ_2 as funções de trabalho do ânodo e do cátodo, respectivamente, D_n coeficiente de difusão, k_B a constante de *Boltzmann*, T a temperatura, d a espessura e A a área. Para a densidade de corrente quando o dispositivo é iluminado temos a equação 3.4, em que J_0 é determinado pela equação 3.7. Em condições *dark* a densidade de corrente é obtida pela mesma equação, mas com J_{pH} nulo.

3.4 Tempo de Vida

Devido à sua aplicabilidade, às células solares também são realizados testes para se saber qual a sua durabilidade. Para efectuar estes testes aplicou-se um potencial nulo no dispositivo e, com a incidência de luz (lâmpada de tungsténio), retirou-se a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) em função do tempo, ajustando-se depois em função do modelo dado pela seguinte equação.

$$J_{sc} = J_{sc0} \times \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (3.8)$$

Na equação, J_{sc0} é a densidade de corrente em curto-circuito inicial, t é o tempo e τ é o tempo em que J_{sc} diminui para $1/e$ o seu valor inicial (tempo de vida ou *lifetime*) [40].

4. Técnicas deposição de materiais e caracterização dos dispositivos

4.1 Wet processing

Na deposição de materiais em solução podem ser utilizadas várias técnicas como o *doctor blading*, *screen printing*, *spin coating*, *inkjet printing*, *roll-to-roll* [41], que formam parte de um procedimento mais global denominado *wet processing*. Este processo é utilizado na deposição de materiais quando estes se encontram numa solução. Os solventes destas soluções podem ser água ou soluções orgânicas (polares ou não polares), sendo que na escolha destes é necessário ter em consideração o tipo de soluto. Um dos muitos casos em que tal se verifica consiste na preparação de monómeros solúveis emparelhados com uma reacção de polimerização que vão possibilitar a formação do filme. Uma vez que este está formado, através de um tratamento térmico ou cura por UV, o solvente é removido do filme. Assim é possível que os polímeros resultantes se tornem insolúveis, sendo praticável a deposição de camada em cima da já existente através da mesma técnica.

4.2 Spin Coating

A técnica de *spin coating* é mais usual e, de facto, é a utilizada no fabrico dos dispositivos estudados neste trabalho. É uma técnica simples de criação de filmes finos, nos quais se coloca uma quantidade de solução no substrato que se encontra numa posição horizontal. O substrato roda a altas velocidades, dispersando a solução devido à força centrífuga, transformando-se numa cobertura uniforme de líquido no substrato. Por último, a solução solidifica devido à evaporação do solvente, através de uma estufa. As velocidades e tempos de rotação do substrato, bem como a viscosidade do líquido, são factores que influenciam a espessura final do filme depositado [42-44].

4.3 Evaporação Térmica

Um outro processo de deposição de materiais em substratos consiste na técnica de evaporação térmica. Aqui, os substratos são colocados numa câmara onde se atingem níveis de vácuo na ordem dos 10^{-6} mbar, com o propósito de diminuir contaminantes como o oxigénio e o vapor de água, os principais responsáveis pela degradação dos materiais orgânicos. No interior da câmara os substratos encontram-se a uma distância do cadinho, local que contém os materiais a depositar, que é menor que o percurso livre médio das moléculas evaporadas. As partículas percorrem em linha recta desde a fonte de evaporação até ao substrato. A energia dos átomos evaporados é geralmente baixa, encontrando-se entre $k_B T$ e algumas dezenas de eV, o que pode representar um problema para a adesão dos materiais. Uma outra limitação resulta do impedimento de se evaporarem moléculas de uma dimensão maior, dado que as suas ligações se fragmentam. Nesse caso, recorre-se a um processo que abrande o uso de solventes (*wet processing*, referido acima) [45].

4.4 Microscópio de Força Atómica (AFM)

A microscopia de força atómica (AFM) é uma técnica desenvolvida que permite obter imagens, em três dimensões, da topografia das superfícies, com uma resolução espacial que se aproxima das dimensões atómicas. A técnica de AFM pode importar informações relevantes sobre a morfologia da superfície das amostras. Em AFM é efectuado o varrimento da superfície da amostra, utilizando uma sonda sensível à

força (sensor de força), que consiste numa ponta de dimensões atómicas integrada num braço em movimento, figura 4.1. À medida que a ponta se aproxima da superfície, os átomos da ponta interagem com os átomos e as moléculas da superfície do material, causando a deflexão do braço de AFM. Esta deflexão do braço é medida através da mudança de direcção (angular) de um feixe laser emitido e reflectido pelo braço de AFM, sendo o feixe laser reflectido, detectado por um fotodetector. A sonda de AFM segue os contornos da superfície. Durante a deslocação da ponta pela superfície o computador analisa, em cada posição da superfície, a força de interacção (*Van der Waals*) entre a ponta de AFM e a amostra, traça o diagrama das alturas, construindo a topografia da amostra.

Para se obterem as imagens em modo eléctrico é necessário, para além de uma ponta especial e condutora, aplicar um potencial num dos eléctrodos da amostra. A deslocação da ponta sobre a superfície da amostra cria uma força de interacção (Coulomb), traçando um mapa de condutividade que é analisado pelo computador.

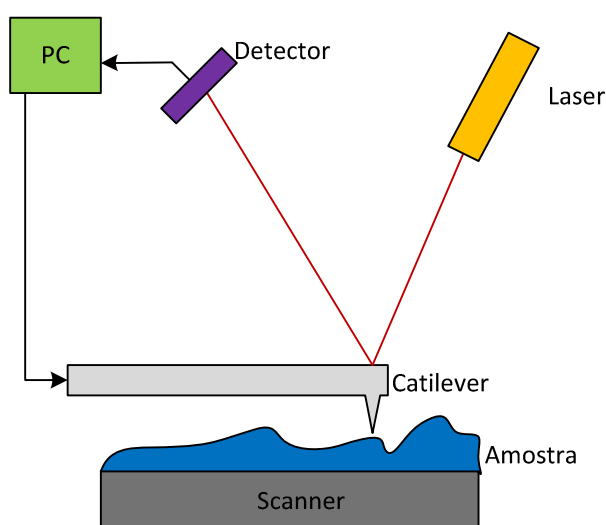


Figura 4.1 Diagrama de blocos do Microscópio de Força Atómica.

4.5 Fotocondutividade

É possível determinar a curva espectral correspondente à absorção de luz e conseqüente geração de corrente eléctrica, examinando-se a fotocorrente gerada em função do comprimento de onda, pela célula solar. A relevância na informação do espectro de fotocondutividade manifesta a capacidade de avaliar a eficiência optoelectrónica da camada activa constituinte de uma célula solar, permitindo uma comparação com o espectro solar (figura 4.2), para que se possa avaliar se a camada activa tem uma região no máximo de absorção correspondente com a região do máximo da radiação solar. Na figura 4.2 mostra-se um esquema do sistema utilizado para obtenção dos espectros de fotocondutividade.

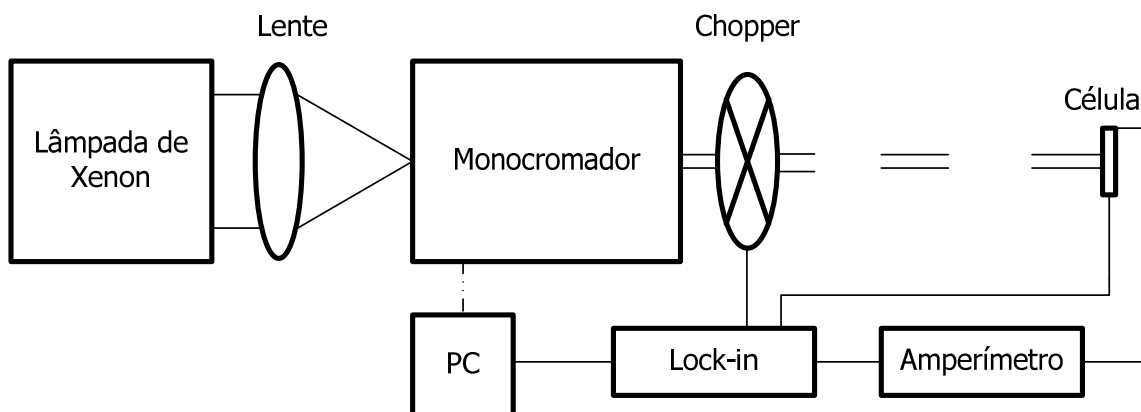


Figura 4.2 Esquema do sistema de aquisição dos espectros de fotocondutividade usado.

A lâmpada de Xenon de 150W gera um feixe de luz que é focado para uma lente, que tem ligação por cabo de fibra óptica com o monocromador. Este aparelho separa o feixe de luz nos vários comprimentos de onda, já que se pretende achar a fotocorrente em função destes. À saída do monocromador está um *chopper* que transforma o feixe de luz monocromo contínuo em pulsado, incidindo na área activa de célula, que, por sua vez, se encontra ligada a um amplificador *Lock-in* de baixa frequência (15Hz), para impedir efeitos de *trap/detrapping* dos portadores de carga. A frequência do *chopper* determina a que frequência o *Lock-in* deve adquirir o sinal, garantindo que as fotocorrentes sejam detectadas, (na ordem dos nanoampères), independentemente de qualquer fonte de ruído exterior.

4.6 Medidas I-V

As medidas I-V foram efectuadas num *VoltageSource Meter Keithley K2410* controlado por computador, à temperatura ambiente usando as fontes de iluminação já referidas.

4.7 Ajuste dos dados experimentais

Para o ajuste dos pontos experimentais adquiridos para as curvas características *J-V* dos dispositivos criados, foi utilizado um programa em MATLAB para ajuste das curvas obtidas através da equação 3.4.

O programa é constituído por várias etapas. A primeira consiste na leitura dos dados experimentais, a segunda executa uma interpolação dos mesmos com um *smoothing spline* e um ajuste polinomial (de 1º grau), usando a função *polyfit*, dentro de uma região determinada pelo utilizador. A região de interesse no ajuste da curva, para o caso dos dispositivos fotovoltaicos, reside nos pontos que precedem V_{OC} . Na terceira parte, a partir das rectas de ajuste linear traçadas, são determinados os seus declives e assim estimados os valores de R_p e R_s tendo em conta as equações 3.5 e 3.6.

Finalmente é feita a reconstrução teórica que é sucessivamente ajustada por iterações de forma a que se obtenha o melhor ajuste teórico possível (com parâmetros físicos aceitáveis).

5. Trabalho experimental

5.1 Preparação e limpeza de substratos

Foram usados substratos de vidro e flexíveis (tipo PET) com as dimensões 40x30 mm, com um filme de ITO depositado, onde foi efectuado um *patterning*. Depois, o substrato foi limpo de acordo com os processos típicos da microelectrónica.

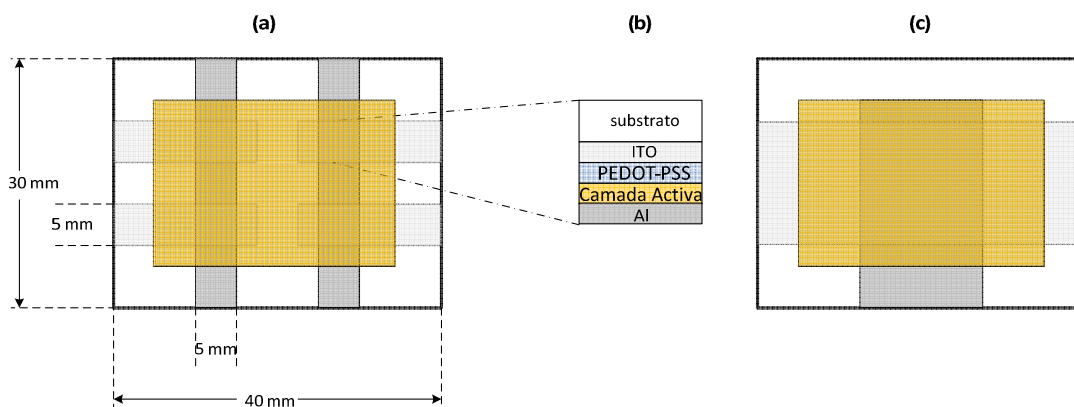


Figura 5.1 (a): Esquema do dispositivo produzido em substrato de vidro, (b): esquema das camadas constituintes de cada célula solar, (c): esquema do dispositivo em substrato flexível.

5.2 Fabrico dos dispositivos

Foram fabricadas células solares orgânicas à temperatura ambiente, através da técnica de deposição *spin coating* dos materiais orgânicos. Estes dispositivos foram produzidos sobre os substratos referidos na secção anterior. No substrato foram construídas quatro células solares, cada uma com área activa de 25 mm², como se pode observar na figura 5.1(a). O processamento destes dispositivos implica várias etapas: (i) definição das pistas de ITO, que serviram de ânodo, (ii) decapagem do ITO das zonas indesejáveis, (iii) limpeza do substrato, (iv) deposição dos materiais orgânicos e, por último, (v) evaporação do alumínio, que será o cátodo.

Produziram-se células solares orgânicas do tipo *Bulk Heterojunction*, baseadas no polímero que funciona como dador de electrões *poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene)* (MEH-PPV) [8], conjugado com *[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester* (PCBM) [46] que funciona como aceitador de electrões. Os dispositivos criados, onde foram utilizadas nanoestruturas de carbono (PCBM), encontravam-se na razão em massa de 1:4, de acordo com o conhecimento geral sobre a melhor razão entre estes. O *poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)* (PEDOT:PSS) tem como função ser uma camada injectora de lacunas e favorece ainda a diminuição do potencial com o ânodo. É um material praticamente transparente permitindo assim a excitação óptica dos materiais que se encontram na camada activa. O PEDOT:PSS foi depositado por *spin coating*, sendo água o seu solvente. A deposição do MEH-PPV e do MEH-PPV:PCBM foi feita da mesma forma, sendo neste último o clorofórmio o solvente e constituem a camada activa dos dispositivos criados. O alumínio (cátodo) foi evaporado termicamente numa câmara de alto vácuo. Na figura 5.2 encontram-se as estruturas moleculares dos materiais utilizados na criação dos dispositivos.

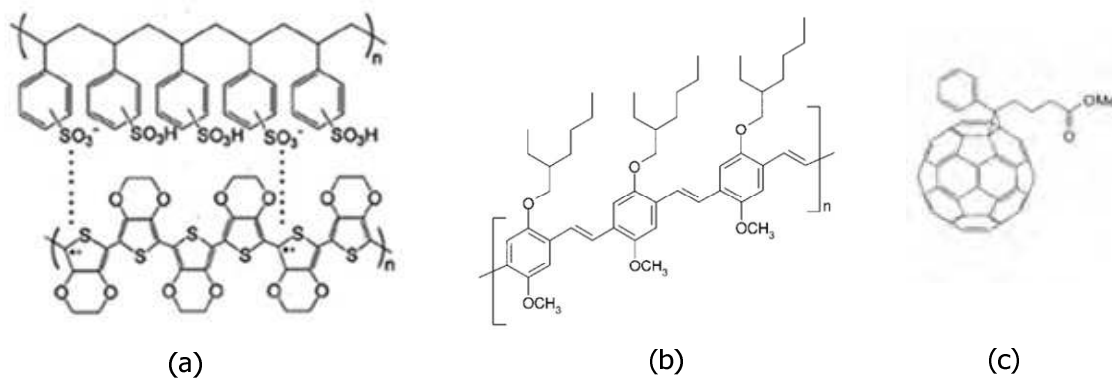


Figura 5.2 (a) PEDOT:PSS, (b) MEH-PPV, (c) PCBM.

As seguintes fotografias mostram os dispositivos fabricados que serviram para o estudo deste tipo de células solares orgânicas.

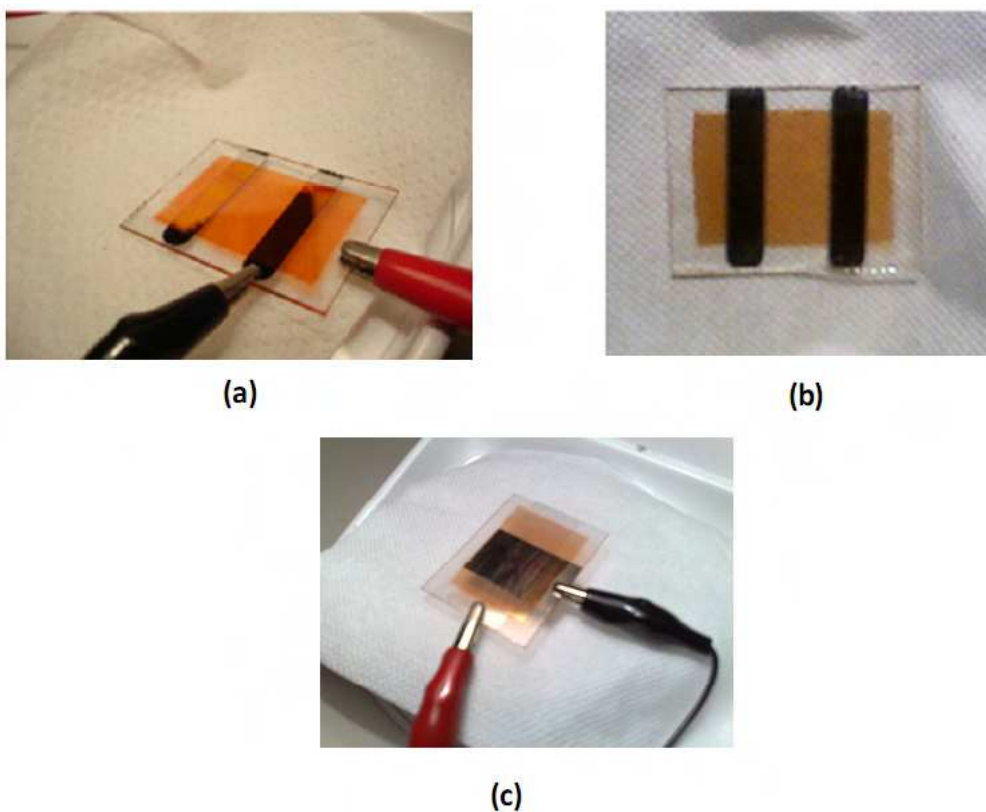


Figura 5.3 Dispositivo fabricado em substrato de vidro: (a) camada activa é MEH-PPV, (b) camada activa é MEH-PPV:PCBM; (c) dispositivo fabricado em substrato flexível: camada activa é MEH-PPV:PCBM.

6. Resultados e discussão

Nesta secção procede-se à análise dos dispositivos fabricados, dando a conhecer tanto os resultados obtidos bem como a discussão dos mesmos.

Numa primeira parte, mostram-se os resultados de um dispositivo cuja camada activa é composta apenas por MEH-PPV, que vai constituir um termo de comparação com os dispositivos produzidos posteriormente. De seguida, apresentam-se três resultados diferentes para o mesmo procedimento de fabrico de células solares, cuja camada activa é composta por MEH-PPV conjugado com PCBM. O substrato destes dispositivos foi o vidro.

Numa segunda parte, mostram-se os resultados de células solares orgânicas baseadas em MEH-PPV combinado com PCBM, que tinham uma área activa maior e nas quais se utilizou um substrato flexível (folha PET). Este substrato foi escolhido para avaliar o desempenho dos dispositivos, tendo em conta a realização de testes sob condições de deformação e torção.

No decorrer deste trabalho foi realizado um teste a uma célula para analisar o comportamento da eficiência em função da potência incidente e aplicar a extrapolação para as condições AM 1.5 em potência incidente. Este teste foi realizado com a lâmpada de Xe, referida no capítulo 3. Os resultados para este teste são apresentados no seguinte gráfico.

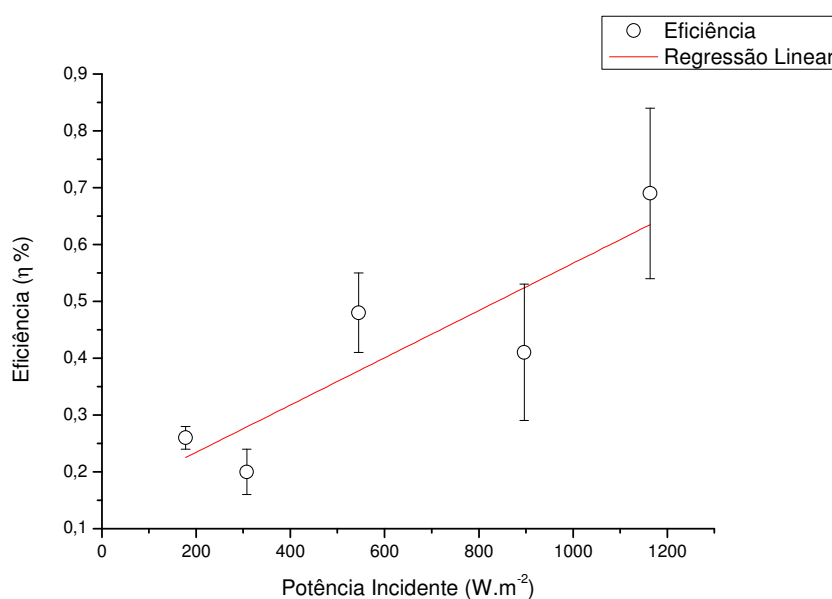


Figura 6.1 Gráfico da eficiência de uma célula solar orgânica em função da potência incidente.

O gráfico da figura 6.1 indica alguma linearidade entre a eficiência e a potência incidente numa célula solar orgânica, como já foi observado por outros autores [2]. Assim, a extrapolação da eficiência realizada ao longo da apresentação dos resultados é admissível tendo em conta o seu comportamento. Realça-se que, apesar de tudo, os dados devem ser interpretados de forma cautelosa.

6.1 Vidro/ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/AL

Esta célula solar orgânica, designada por homojunção, foi produzida num substrato de vidro sendo que o MEH-PPV era o único material presente na camada activa. A célula foi produzida para comparação com os outros dispositivos produzidos neste trabalho.

Deve referir-se que, no primeiro dispositivo fabricado, se depositou por evaporação térmica uma camada de fluoreto de lítio (LiF) entre a camada activa e o alumínio, para diminuir a barreira de potencial entre estes. Após o fabrico do dispositivo, foi abandonada a utilização deste material (LiF) por dois motivos relacionados com a eficiência total da célula, que apesar de apresentar alguma melhoria, não era significativa, e com a redução de custos, já que, na possibilidade de se proceder a uma deposição a larga escala, quanto menor for o número de materiais depositados, mais baixo será o preço final do dispositivo e a simplicidade de fabrico.

A figura 6.2 representa o diagrama de energias da célula com a camada activa de MEH-PPV.

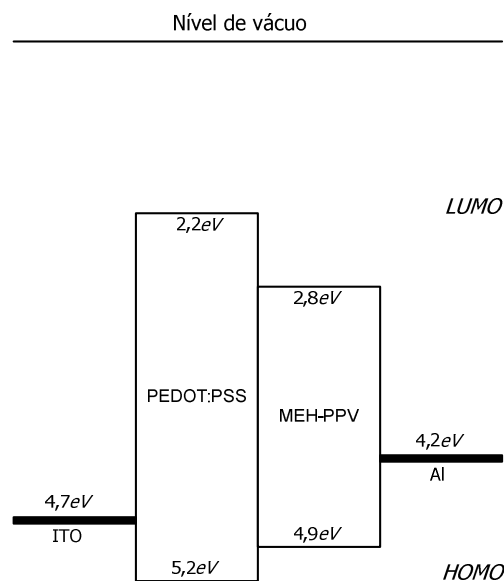


Figura 6.2 Diagrama dos níveis energéticos de uma célula criada, com o polímero MEH-PPV como constituinte da camada activa.

Em seguida, representamos o gráfico da densidade de corrente em função do potencial.

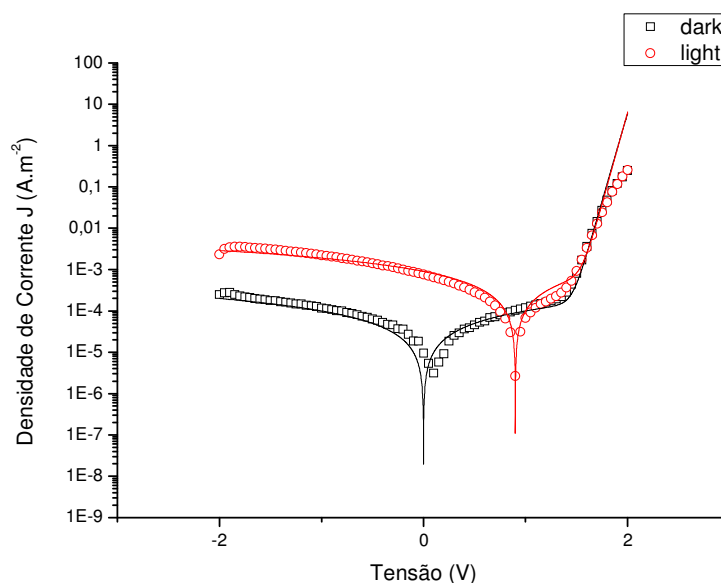


Figura 6.3 Curva J - V da célula solar 1 cuja camada activa é constituída por MEH-PPV.

Neste gráfico podem verificar-se as curvas retiradas em condições de escuridão (*dark*) e de iluminação (*light*). São igualmente visíveis os ajustes efectuados aos pontos experimentais (linhas a cheio), de acordo com os modelos apresentados na secção 3.3. A figura 6.3 mostra uma boa conformidade com os dados experimentais e o ajuste feito em condições *dark* e em condições *light*. Deste modo, o modelo sugerido apresenta uma descrição matemática eficaz sobre o comportamento físico do dispositivo nas condições supracitadas. Na tabela 6.1 podem encontrar-se os parâmetros associados ao dispositivo, retirados através do modelo. É visível o desajuste que, para potenciais mais elevados, é desprezado do ponto de vista de caracterização de uma célula solar orgânica, pois esta não funciona como tal para essa zona.

MEH-PPV		
Célula 1		
	<i>dark</i>	<i>light</i>
n	2,0	1,95
N_C (cm⁻³)	3×10^{17}	1×10^{18}
V_{bi}(V)	0,90	0,24
R_S(Ω)	1000	1000
R_P(Ω)	1×10^8	1×10^7
J_{PH}(A.m⁻²)	--	0,9

Tabela 6.1 Parâmetros resultantes do ajuste efectuado aos dados experimentais da célula 1 com camada activa constituída por MEH-PPV.

Após a análise da tabela acima apresentada, verifica-se, para os valores de N_C , V_{bi} e R_P , que existe uma grande variação entre as diferentes condições. Em semicondutores orgânicos, o potencial correspondente aos eléctrodos (V_{bi}) não pode ser desprezado, dada a sua alteração nas diferentes condições. Também a densidade de estados efectivos (N_C) e a resistência em paralelo (R_P) têm variações significativas. Uma justificação provável pode dever-se ao comportamento da camada activa na geração de fotocorrente. Algum desajuste na curva em condições *dark* é observado para potenciais perto de zero, devido ao *trapping/detrapping* dos portadores de carga na camada activa, situação típica de dispositivos electro-ópticos baseados em polímeros conjugados. Naturalmente que este comportamento torna particularmente difícil a análise das *figuras de mérito* desta célula solar, justificando em parte os valores obtidos.

Através da curva em condições de iluminação retiramos o valor de V_{OC} , que ocorre quando existe uma inversão na corrente na célula fotovoltaica. O valor de J_{SC} é determinado quando não existe um potencial na célula ($V=0$). Em polarização inversa, regista-se um aumento da densidade de corrente em iluminação comparativamente à curva em condições *dark*, devido à geração de corrente. Daqui, pode concluir-se que, quando este tipo de dispositivo funciona em polarização inversa, pode ser um fotodetector igualmente eficiente.

Fazendo uma aproximação ao intervalo de interesse para este tipo de dispositivo, que funciona como célula solar e cujos valores para potencial se encontram entre $0 < V < V_{OC}$, são retirados os restantes parâmetros que dizem respeito à sua performance.

Na figura seguinte apresenta-se o gráfico no intervalo acima referido para este dispositivo.

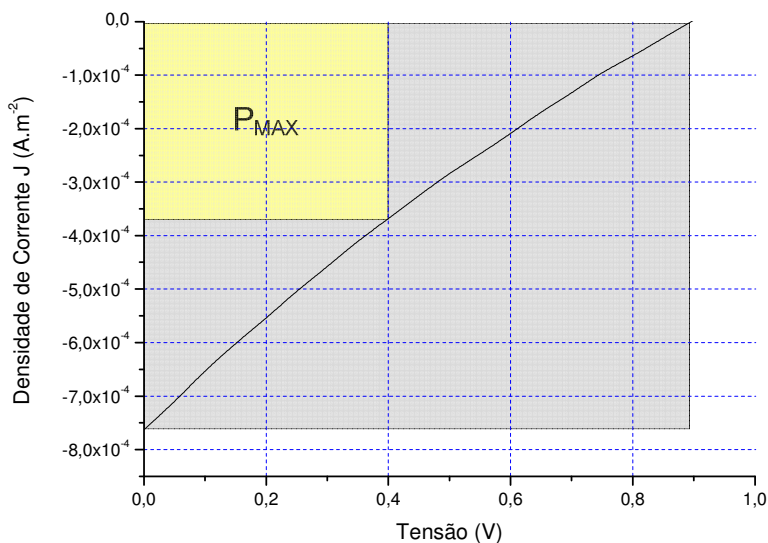


Figura 6.4 Gráfico da densidade de corrente em função da tensão para a célula 1 com intervalo de $0 < V < V_{oc}$.

Na tabela 6.2 podem observar-se os parâmetros que caracterizam a performance da célula solar produzida.

MEH-PPV	
Célula 1	
Área (m ²)	$2,5 \times 10^{-05}$
V _{oc} (V)	0,90
J _{sc} (A.m ⁻²)	$7,63 \times 10^{-04}$
V _{MAX} (V)	0,40
J _{MAX} (A.m ⁻²)	$3,69 \times 10^{-04}$
P _{MAX} (W)	$3,69 \times 10^{-09}$
P _{INC} (W)	$1,27 \times 10^{-04}$
FF (%)	21,60
η (%)	$2,89 \times 10^{-03}$
η* (%)	0,57

Tabela 6.2 Parâmetros determinados para a célula 1 de MEH-PPV. (η*- extrapolada para as condições de intensidade AM 1.5.)

Após a análise dos parâmetros retirados através do gráfico, constata-se que a célula tem uma tensão de circuito aberto com cerca de 0,90V, que é relativamente elevada. A densidade de corrente em curto-circuito tem um valor de $7,63 \times 10^{-4} \text{ A.m}^{-2}$, fazendo com que o limite teórico para a potência seja $1,71 \times 10^{-8} \text{ W}$. Outro parâmetro retirado foi a potência máxima da célula com $3,69 \times 10^{-9} \text{ W}$. Ao analisar o gráfico 6.4, pode concluir-se que a potência máxima extraída pela célula ainda se encontra algo distante do limite máximo, contribuindo assim para um factor de forma de 21,60%. Ainda se demonstra que a eficiência da célula na conversão de luz em energia eléctrica foi de $2,89 \times 10^{-3} \%$ para uma lâmpada de tungsténio e que para uma eficiência extrapolada para as condições de AM 1.5 foi obtida uma eficiência de 0,57%. Note-se que no valor da eficiência extrapolada não existe o espectro típico da radiação solar do AM 1.5.

6.2 Vidro/ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:PCBM/AL

Esta secção será constituída por três grupos de resultados obtidos para diferentes células, em que se utilizaram os mesmos materiais utilizados, as mesmas proporções e os mesmos procedimentos. A primeira parte refere-se ao resultado geral onde foram obtidas mais eficiências para este tipo de dispositivo; na segunda e terceira partes o foco de atenção residirá nas células cujos resultados se destacam dos da primeira parte.

6.2.1 Resultado geral

Nesta subsecção, os gráficos referem-se à célula onde se verificou uma melhor eficiência e a tabela corresponde à obtenção de dois resultados diferentes, correspondentes aos extremos de eficiências obtidas.

De seguida apresenta-se o diagrama de energias da célula que contém como material orgânico constituinte da camada activa MEH-PPV conjugado com PCBM.

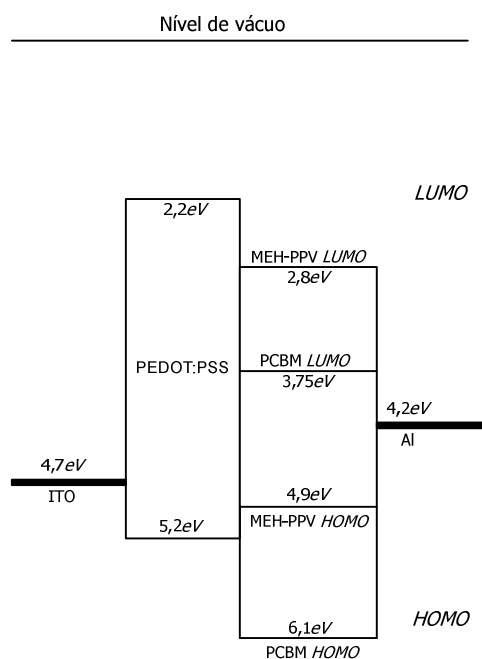


Figura 6.5 Diagrama dos níveis energéticos de uma célula criada com a camada activa constituída por MEH-PPV:PCBM.

Na figura seguinte é mostrado o espectro de fotocondutividade para o MEH-PPV:PCBM, que apresenta uma forte absorção na zona visível do espectro da radiação electromagnética. O gráfico representa a geração de corrente eléctrica produzida pelo material na incidência de um comprimento de onda. Observa-se um máximo de absorção deste material na zona azul-verde coincidente com o máximo do espectro solar. As zonas de infravermelho e ultravioleta não produzem muita geração de fotocorrente, mas este dado não é muito relevante, porque o máximo da radiação solar encontra-se na zona do visível.

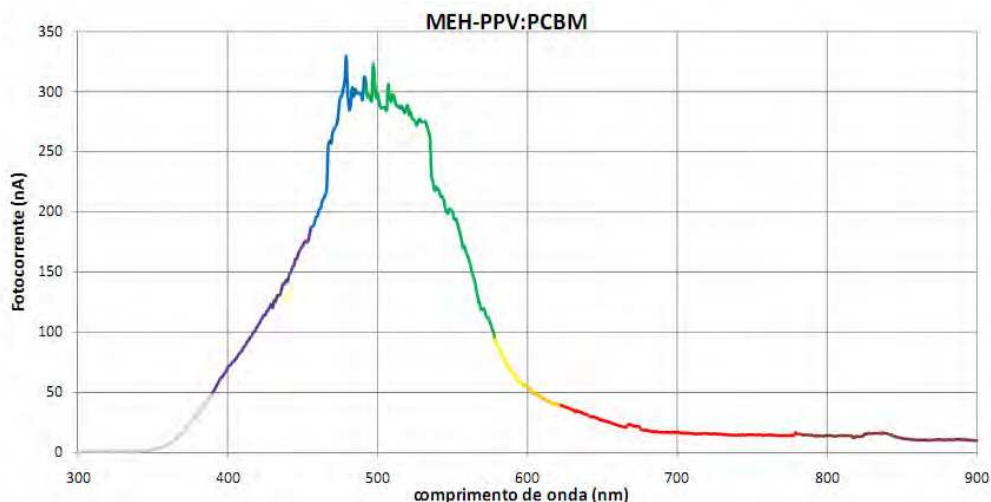


Figura 6.6 Espectro de fotocondutividade para o MEH-PPV conjugado com o PCBM.

Numa análise mais detalhada, pode afirmar-se que os máximos de absorção do polímero conjugado se encontram de acordo com as diferenças entre os níveis *HOMO* e *LUMO* do MEH-PPV e do PCBM. Para o MEH-PPV a diferença de níveis de energia é de 2,1eV, correspondendo este a um comprimento de onda de 589nm. Já o PCBM tem uma diferença de 2,35eV que equivale a 526nm, estando em concordância com o espectro de fotocondutividade apresentado na figura 6.6. As diferenças dos níveis de energia *HOMO* e *LUMO* podem ser visualizadas na figura 6.5. A inclusão do PCBM conjugado com o MEH-PPV teve como função adicional à de aceitador, aumentar a zona de máxima absorção pela camada activa.

Na figura 6.7 mostra-se uma curva *J-V* obtida para este tipo de dispositivo. É possível observar-se que as curvas, após a inversão da densidade de corrente, ficam praticamente juntas. Esse facto indica que, apesar de a célula gerar corrente através da incidência de luz, para potências superiores a V_{OC} , esta geração é muito pequena em relação à corrente, devido ao potencial aplicado. Já em polarização inversa há uma diferença entre as curvas, pois está a contribuir-se com uma geração de electrões e lacunas.

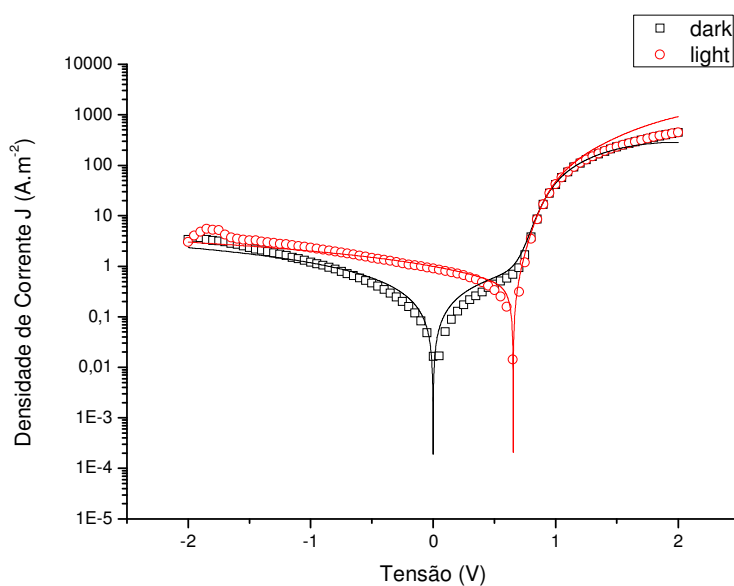


Figura 6.7 Curva *J-V* da célula solar 2 cuja camada activa é constituída por MEH-PPV:PCBM.

Na tabela 6.3 encontram-se os parâmetros retirados através do ajuste realizado aos pontos experimentais.

MEH-PPV:PCBM				
	Célula 2		Célula 3	
	<i>dark</i>	<i>light</i>	<i>dark</i>	<i>light</i>
n	2	2,1	2,1	2,2
N_c (cm⁻³)	$5,5 \times 10^{17}$	$7,5 \times 10^{17}$	3×10^{17}	6×10^{17}
V_{bi} (V)	0,75	0,75	0,75	0,74
R_s (Ω)	90	83	95	88
R_p (Ω)	$8,5 \times 10^3$	$1,9 \times 10^3$	1×10^3	$6,3 \times 10^3$
J_{PH} (A.m⁻²)	---	1	---	0,8

Tabela 6.3 Parâmetros resultantes do ajuste efectuado aos dados experimentais da célula 2 e 3 com camada activa constituída por MEH-PPV:PCBM.

Observando a tabela anterior, pode à primeira vista, afirmar-se que o factor de idealidade pouco varia, tal como o V_{bi} . Nota-se que R_s também não varia muito em comparação com as condições de *dark* e *light*. Os parâmetros onde ocorrem mudanças relativas são R_p e N_c . Uma explicação possível pode dever-se ao comportamento da camada activa na geração de fotocorrente, onde N_c aumenta por haver mais carga eléctrica e R_p diminui, porque devem existir maiores perdas por recombinação devido precisamente ao aumento de carga. Por outro lado, o aumento de R_p na célula 3 em iluminação, que pode ser interpretado em termos de diminuição da recombinação de carga, não se traduz num aumento de eficiência (tabela 6.4). Uma possível explicação poderá estar relacionada com um menor valor do FF .

Apresenta-se o gráfico de J - V (figura 6.7) para o intervalo de $0 < V < V_{OC}$, do qual se retiraram os parâmetros característicos da célula solar.

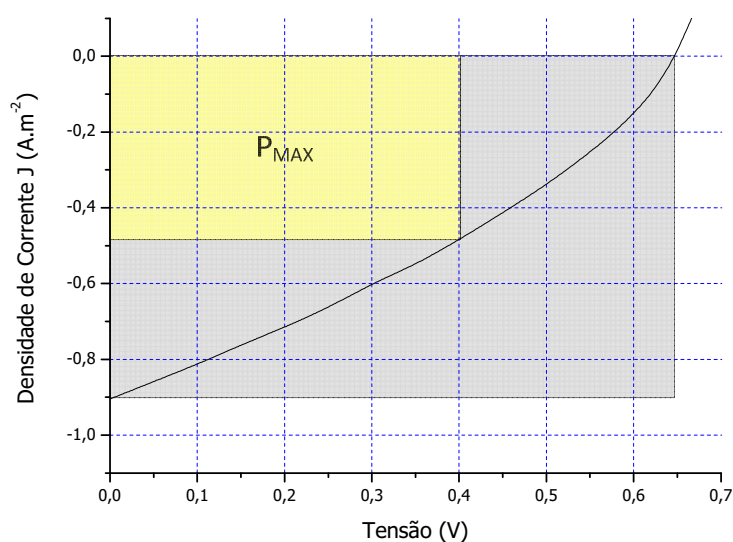


Figura 6.8 Gráfico da densidade de corrente em função da tensão para a célula 2 com intervalo de $0 < V < V_{OC}$.

Na tabela 6.4 encontram-se os resultados obtidos para duas células solares diferentes, sendo estes os extremos das eficiências.

MEH-PPV:PCBM		
	Célula 2	Célula 3
Área (m ²)	2,5 x10 ⁻⁰⁵	
V _{OC} (V)	0,65	0,42
J _{SC} (A.m ⁻²)	9,05 x10 ⁻⁰¹	1,01
V _{MAX} (V)	0,40	0,20
J _{MAX} (A.m ⁻²)	4,85 x10 ⁻⁰¹	5,67 x10 ⁻⁰¹
P _{MAX} (W)	4,85 x10 ⁻⁰⁶	2,84 x10 ⁻⁰⁶
P _{INC} (W)	1,81x10 ⁻⁰³	1,81x10 ⁻⁰³
FF (%)	32,87	26,61
η (%)	2,68 x10 ⁻⁰¹	1,57 x10 ⁻⁰¹
η* (%)	3,72	2,17

Tabela 6.4 Parâmetros determinados para as células 2 e 3 com a camada activa constituída por MEH-PPV:PCBM. (η*- extrapolada para as condições de intensidade de AM 1.5.)

No que diz respeito aos resultados apresentados na tabela 6.4, pode verificar-se que, devido à incorporação da nanoestrutura (PCBM) com o polímero (MEH-PPV), os resultados das eficiências aumentaram comparativamente com o resultado mostrado anteriormente. Observa-se também que V_{OC} diminui por se considerar a diferença entre o nível *HOMO* do polímero e o nível *LUMO* da nanoestrutura. Porém, em contrapartida, existe um aumento significativo na densidade de corrente de curto-circuito. Esse aumento deve-se ao PCBM que permite uma maior eficiência na transferência de electrões até ao cátodo, aumentando-se assim parâmetros como a potência máxima, o factor de forma e a eficiência.

Numa comparação entre células com os mesmos constituintes registam-se igualmente diferenças entre elas. Estas diferenças podem estar relacionadas com a sua morfologia final. De facto, este aspecto tem alguma influência na performance da célula solar orgânica.

Nos parâmetros mostrados na tabela, é de realçar que o factor de forma está relacionado com a morfologia do filme dos materiais depositados, assunto que será desenvolvido posteriormente. Este é de cerca de 32,87% para a célula 2, contribuindo para uma eficiência 3,72% em condições AM 1.5. De referir que se considerou a intensidade a $1000W.m^{-2}$ e não o carácter espectral. A célula 3 foi a que apresentou mais baixa eficiência, com 2,17%, para o conjunto de eficiências obtidas neste tipo de dispositivo. O factor de forma foi de 26,61%. Comparando este resultado com o obtido para a célula 1, pode afirmar-se que a inclusão do PCBM melhora a performance geral do dispositivo.

6.2.2 Resultado intermédio

A partir desta subsecção apresenta-se o resultado obtido por uma célula, que fazia parte de um dispositivo fabricado. Esta tem uma eficiência elevada quando comparada com a das células que foram reportadas (tabela 2.1). Desta forma, é evidente que esta célula necessita outro tipo de tratamento.

No gráfico que se segue, mostram-se as curvas características *J-V* para a célula 4. Verifica-se que, em polarização inversa, existe uma diferença substancial entre as duas curvas e também se observa que a curva em condições de iluminação é muito constante. Na região entre $0 < V < V_{OC}$ denota-se que a curva para condições de iluminação tem uma densidade de corrente elevada quando comparada com a curva em *dark*. Também se encontram no gráfico os ajustes às curvas experimentais.

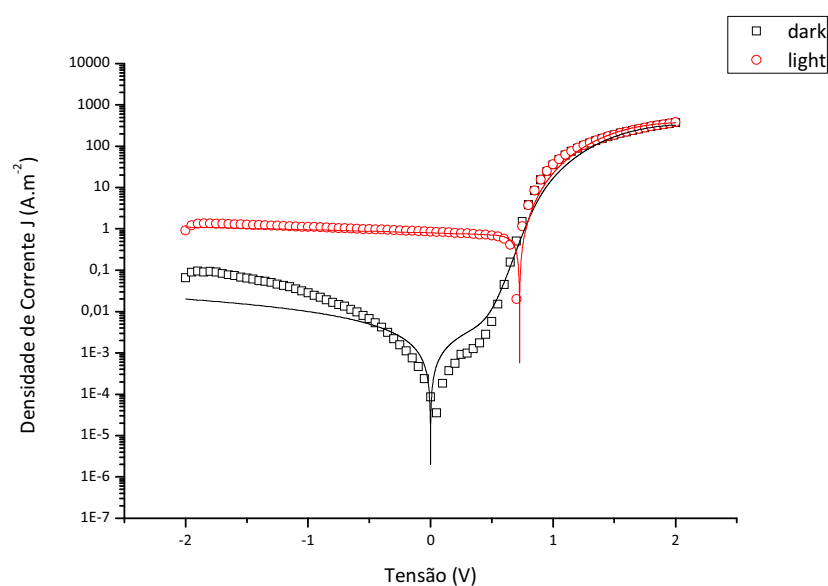


Figura 6.9 Curva J-V da célula solar 4, cuja camada activa é constituída por MEH-PPV:PCBM.

O maior desajuste verificado na curva em *dark* poderá eventualmente dever-se a níveis adicionais de energia nas interfaces eléctrodo - polímero e/ou polímero – polímero que propiciam maiores correntes de fuga levando a um maior afastamento do comportamento previsto.

Na tabela 6.5 podem observar-se os parâmetros retirados para o ajuste dos dados experimentais, e após a sua análise, verifica-se que o valor para a resistência em paralelo diminui em condições de iluminação. As possíveis interpretações indicadas para os casos anteriores mantêm-se validas para este caso.

MEH-PPV:PCBM		
Célula 4		
	<i>dark</i>	<i>light</i>
n	2,1	2,1
N_c (cm⁻³)	3×10^{17}	5×10^{17}
V_{bi} (V)	0,75	0,73
R_s (Ω)	100	100
R_p (Ω)	1×10^{06}	$6,5 \times 10^{04}$
J_{PH} (A.m⁻²)	--	0,8

Tabela 6.5 Parâmetros resultantes do ajuste efectuado aos dados experimentais da célula 4 com camada activa constituída por MEH-PPV:PCBM.

De seguida mostra-se o gráfico da célula 4 no intervalo de funcionamento de um dispositivo fotovoltaico.

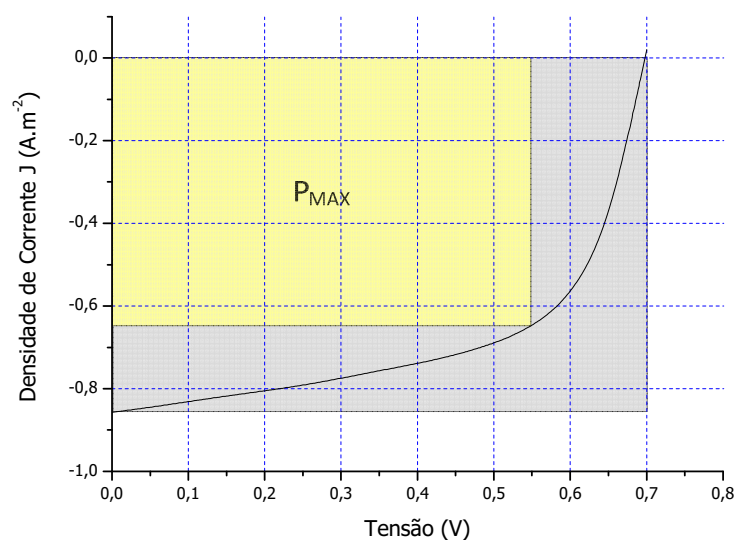


Figura 6.10 Gráfico da densidade de corrente em função da tensão para a célula 4 com intervalo de $0 < V < V_{oc}$.

Apresentam-se na tabela 6.6 as características da célula 4 após a análise dos gráficos acima exibidos.

MEH-PPV : PCBM	
Célula 4	
Área (m ²)	$2,5 \times 10^{-05}$
V _{OC} (V)	0,70
J _{SC} (A.m ⁻²)	$8,58 \times 10^{-01}$
V _{MAX} (V)	0,55
J _{MAX} (A.m ⁻²)	$6,52 \times 10^{-01}$
P _{MAX} (W)	$8,96 \times 10^{-06}$
P _{INC} (W)	$1,87 \times 10^{-03}$
FF (%)	59,72
η (%)	0,48
η* (%)	6,40

Tabela 6.6 Parâmetros determinados para a célula 4 com a camada activa constituída por MEH-PPV:PCBM. (η* - extrapolada para as condições de intensidade do AM 1.5.)

À primeira vista, existe um aumento em todos os parâmetros que caracterizam a célula, comparando com os resultados anteriormente apresentados. O V_{oc} é maior, enquanto que o J_{sc} se encontra na mesma ordem de grandeza, sendo o limite teórico $1,50 \times 10^{-5} W$, que é um pouco superior ao da célula 2. Obteve-se para uma potência máxima de $8,96 \times 10^{-6} W$ um factor de forma a rondar os 60%, como se pode observar no gráfico 6.10. Deste modo, verifica-se um aumento significativo da eficiência da célula, com um valor de 6,40%. De registar que, para uma potência incidente de $1,87 \times 10^{-3} W$, resultou uma eficiência de 0,48% na conversão de luz em energia eléctrica, em que a radiação proveio de uma lâmpada de tungsténio. Este resultado deve-se a baixas resistências de fuga, levando a um aumento da taxa de recombinação na interface dador/aceitador, aumentando desta forma a eficiência final da célula.

6.2.3 Resultado final

Nesta parte, será apresentado o melhor conjunto de resultados obtidos por uma célula solar orgânica realizada no âmbito deste trabalho. Foi feita uma análise das suas características, de modo semelhante ao efectuado para as restantes células já apresentadas. De referir que foram usados os mesmos procedimentos e técnicas para esta célula.

Na figura 6.13 mostram-se as curvas características J - V para a célula 5. Pode observar-se que, em polarização inversa, existe uma significativa diferença entre as curvas em condições *dark* e *light*. Os valores de densidade de corrente em situação de iluminação são duas ordens de grandeza superiores aos valores em condições de escuridão. Claramente, em polarização inversa, a geração de carga eléctrica, bem como o seu transporte até aos eléctrodos, é eficiente, resultando igualmente numa diminuição da recombinação da carga na camada activa. Comparando a figura 6.13 com as apresentadas anteriormente, que se referiam às curvas J - V , observa-se uma melhoria bastante expressiva no que diz respeito ao valor constante da densidade de corrente até V_{OC} . Estão apresentados no gráfico os ajustes efectuados aos dados experimentais, observando-se desde já um pequeno desajuste para os extremos das curvas, não sendo contudo um factor limitativo, porque não constitui uma região de interesse para este tipo de dispositivo. Na tabela 6.7 são apresentados os parâmetros retirados do ajuste executado.

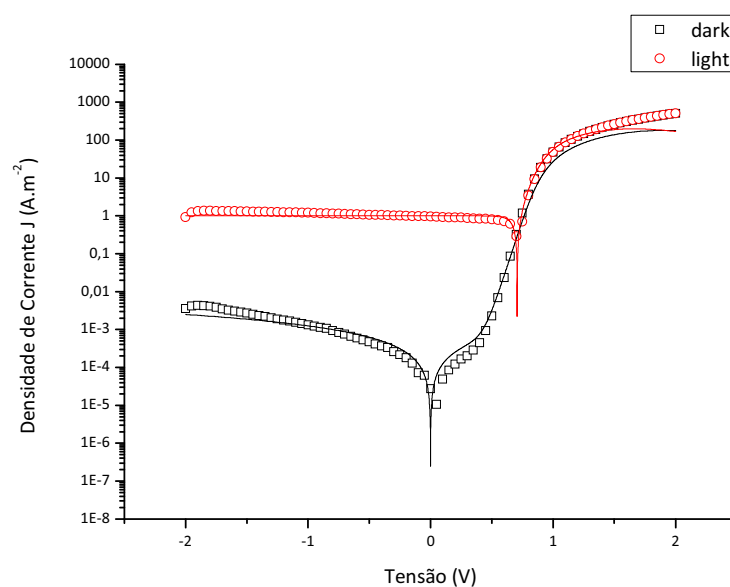


Figura 6.11 Curva J - V da célula solar 5, cuja camada activa é constituída por MEH-PPV:PCBM.

	MEH-PPV:PCBM	
	Célula 5	
	<i>dark</i>	<i>light</i>
n	1,75	2
N_c (cm^{-3})	$1,9 \times 10^{18}$	$2,2 \times 10^{18}$
V_{bi} (V)	0,75	0,7
R_s (Ω)	80	75
R_p (Ω)	8×10^{06}	8×10^{08}
J_{PH} (A.m^{-2})	---	1

Tabela 6.7 Parâmetros resultantes do ajuste efectuado aos dados experimentais da célula 5 com camada activa constituída por MEH-PPV:PCBM.

O aspecto mais interessante neste conjunto de parâmetros provenientes do ajuste reside no facto de o valor de R_p ter aumentado significativamente em condições de iluminação, já que não tinha acontecido para os anteriores valores apresentados. Este dado leva a crer que a recombinação dos portadores de carga é menor que nas células anteriores. Também R_s é baixo o que significa que as perdas de electrões relativas às interfaces das camadas são baixas, conduzindo à diminuição de perdas totais do dispositivo. Com estes dois parâmetros pode dizer-se que a corrente fotogerada é elevada comparativamente às células anteriores, ficando esse aumento evidente no gráfico da figura 6.13. Assim, pode existir um acréscimo dos parâmetros potência máxima, factor de forma e eficiência em relação à célula 4.

Seguidamente, apresenta-se o gráfico (figura 6.14) da célula 5 no intervalo de funcionamento de um dispositivo fotovoltaico. Verifica-se imediatamente que este tem um bom comportamento na zona de interesse para uma célula solar.

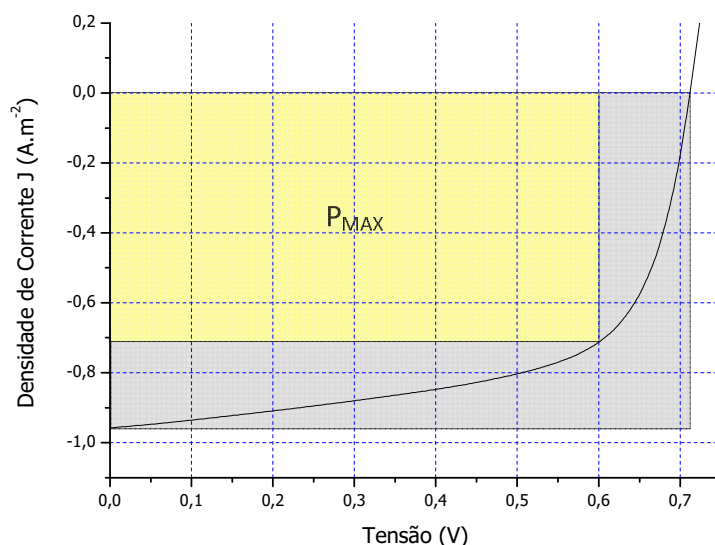


Figura 6.12 Gráfico da densidade de corrente em função da tensão para a célula 5 com intervalo de $0 < V < V_{oc}$.

Ao analisar os gráficos das figuras 6.13 e 6.14, retiraram-se as características da célula 5 que se apresentam na tabela 6.8. Desde já se constata que a área correspondente à potência máxima é a maior para as células já apresentadas, sendo o factor de forma também um pouco maior em comparação com os anteriormente mostrados.

MEH-PPV : PCBM	
Célula 5	
Área (m ²)	2,5x10 ⁻⁰⁵
V _{OC} (V)	0,72
J _{SC} (A.m ⁻²)	9,57 x10 ⁻⁰¹
V _{MAX} (V)	0,60
J _{MAX} (A.m ⁻²)	7,23 x10 ⁻⁰¹
P _{MAX} (W)	1,09 x10 ⁻⁰⁵
P _{INC} (W)	1,81x10 ⁻⁰³
FF (%)	62,96
η (%)	0,61
η* (%)	8,32

Tabela 6.8 Parâmetros determinados para a célula 5 com a camada activa constituída por MEH-PPV:PCBM. (η*- extrapolada para as condições de intensidade de AM 1.5.)

Nesta célula obtiveram-se os melhores resultados em todos os parâmetros. Observa-se que o V_{OC} é o maior tal como o J_{SC} , aumentando o limite teórico. Depois da análise do gráfico da figura 6.12, e com a leitura da tabela 6.8, verifica-se que a potência máxima também aumentou, contribuindo assim para um factor de forma que ronda os 63%. Pode dizer-se que os resultados (figuras 6.11 e 6.12) atribuem um comportamento muito próximo ao que é esperado para uma célula solar ideal. O limite seria que no intervalo de $0 < V < V_{OC}$ o gráfico fosse o mais constante possível para a densidade de corrente e posteriormente tivesse um comportamento exponencial perto de V_{OC} .

Com o aumento do factor de forma, verifica-se um aumento na eficiência desta célula para os 0,61%, quando iluminada por uma lâmpada de tungsténio e para as condições de intensidade AM 1.5, regista-se uma eficiência extrapolada de 8,32%. Pode afirmar-se que as taxas de recombinação entre as interfaces aumentaram, contribuindo assim para a obtenção de uma eficiência tão elevada para este tipo de células solares orgânicas.

Dados os resultados obtidos, optou-se por fazer uma análise à morfologia do filme, bem como do comportamento eléctrico a nível microscópico.

6.2.4 Morfologia

Para o estudo microscópico foram seleccionadas as células 4 e outra com menor eficiência. Para a célula 5, e dada a degradação da mesma com o tempo de espera, não foi possível obter qualquer resultado supondo-se contudo que não deveria ser muito diferente do que se obteve para a célula 4. Para o estudo, foi utilizado um microscópio de força atómica *AFM*, onde se realizou um estudo da morfologia do filme depositado na célula em dois modos, no topográfico e no eléctrico. Para comparação, mostram-se as imagens do *AFM* para a célula 4 e uma outra em que a eficiência se encontra no resultado geral.

Modo Topográfico:

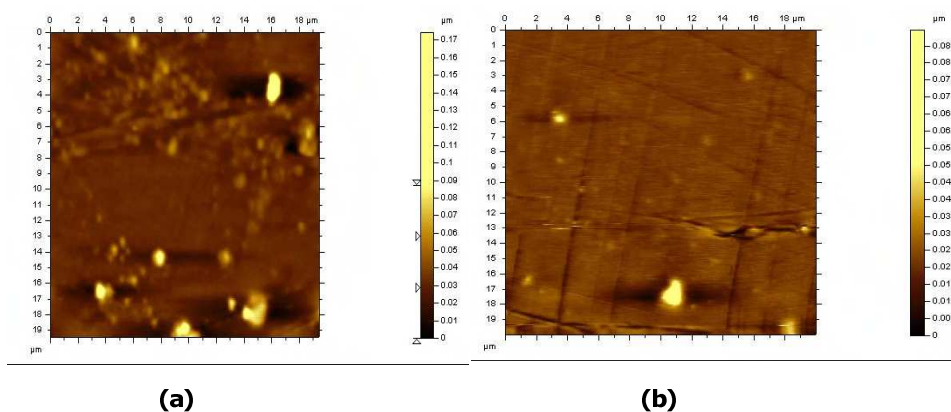


Figura 6.13 Imagens do *AFM* nas fronteiras das células. (a) célula do resultado geral, (b) célula 4.

Modo Eléctrico:

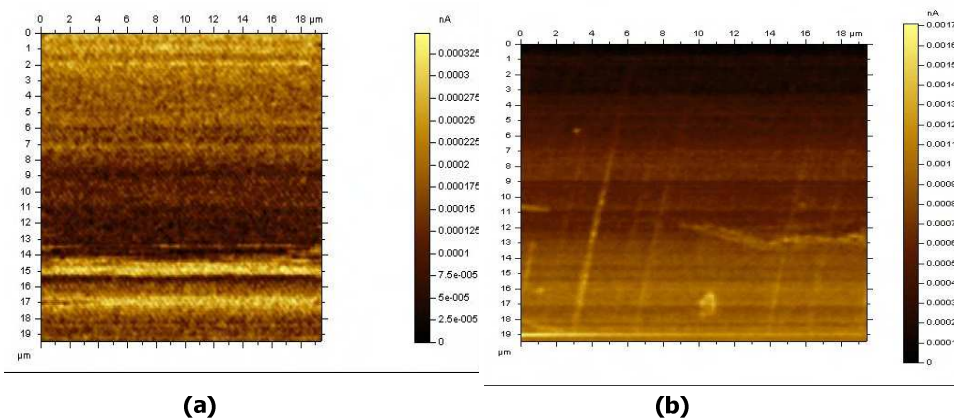


Figura 6.14 Imagens do *AFM* em modo eléctrico nas fronteiras das células, (a) célula do resultado geral, (b) célula 4.

Analisando as imagens do *AFM*, para o modo topográfico denota-se que a morfologia do filme depositado para a célula 4 é bastante uniforme em comparação com a imagem da célula do resultado geral. Para o modo eléctrico, no qual é obtida a corrente eléctrica, com uma resolução espacial inferior a $1\mu\text{m}$, observa-se também que, no que diz respeito à condutividade, a célula 4 apresenta maior uniformidade, dado que não é apresentado na célula do resultado geral. Isto sugere que a ordenação dos materiais da camada activa, nomeadamente as cadeias poliméricas, estão perfeitamente orientadas propiciando uma maior condutividade e, conseqüentemente, um melhor resultado, possivelmente facilitando a difusão e colecção de carga com a conseqüente diminuição por recombinação interna. No caso oposto existe uma não orientação preferencial, levando a possíveis quebras nas cadeias conjugadas dando origem a piores resultados.

Após a análise das imagens do *AFM* verifica-se que o aumento do factor de forma e da eficiência da célula 4 se deveu à morfologia final do material depositado, bem como a uniformidade da condução eléctrica. O mesmo raciocínio pode ser extrapolado no caso da célula 5.

6.2.5 Associação série/paralelo

Finalmente, usando a célula 5, foi realizada a associação em série e em paralelo das quatro células, como se pode visualizar na figura 6.15.

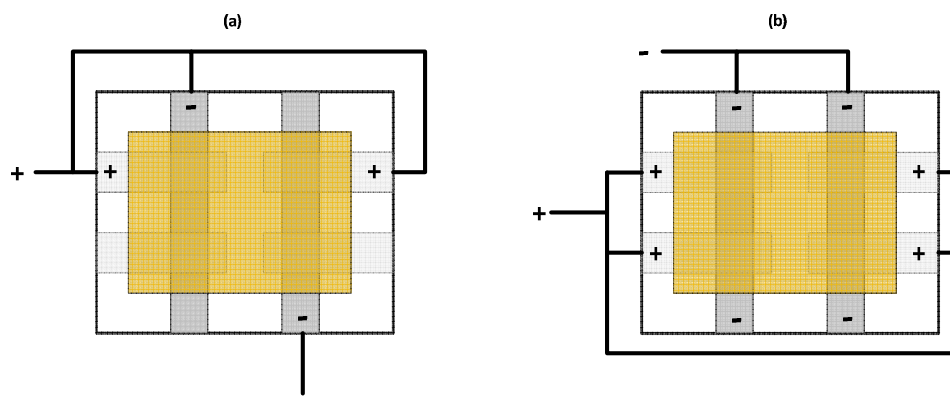


Figura 6.15 Esquema de células ligadas, (a) em série, (b) em paralelo.

De referir que na associação em série não foi possível ligar as quatro células em conjunto, porque as pistas correspondentes ao alumínio eram só duas.

Na tabela 6.9 mostram-se os resultados da associação em série para duas das células e a associação em paralelo do dispositivo criado.

MEH-PPV:PCBM		
	Série	Paralelo
Área (m ²)	5 x10 ⁻⁰⁵	1 x10 ⁻⁰⁴
V _{OC} (V)	1,16	0,65
J _{SC} (A.m ⁻²)	3,90 x10 ⁻⁰¹	9,14 x10 ⁻⁰¹
V _{MAX} (V)	0,75	0,40
J _{MAX} (A.m ⁻²)	2,32 x10 ⁻⁰¹	4,85 x10 ⁻⁰¹
P _{MAX} (W)	8,69 x10 ⁻⁰⁶	1,94 x10 ⁻⁰⁵
P _{INC} (W)	3,61x10 ⁻⁰³	7,22x10 ⁻⁰³
FF (%)	38,45	32,67
η (%)	2,41 x10 ⁻⁰¹	2,69 x10 ⁻⁰¹
η*(%)	3,33	3,72

Tabela 6.9 Parâmetros determinados para a associação em série e em paralelo do dispositivo com a camada activa constituída por MEH-PPV:PCBM. (η*- extrapolada para as condições de intensidade do AM 1.5.)

Procedendo-se à análise da tabela anterior, verifica-se desde logo que na associação em série se dá um aumento do V_{OC} e do V_{MAX} e na associação em paralelo se regista uma melhoria do J_{SC} e do J_{MAX}. Esta melhoria não foi inesperada já que, tal como na electrónica, na associação em série as tensões somam-se e na associação em paralelo somam-se as correntes. Pode afirmar-se que se regista um processo semelhante para os parâmetros referidos.

Nas tabelas seguintes apresentam-se os parâmetros que foram recolhidos nesta secção para as diferentes células solares fabricadas, de forma a possibilitar uma melhor comparação entre as mesmas.

	MEH-PPV		MEH-PPV:PCBM							
	Célula 1		Célula 2		Célula 3		Célula 4		Célula 5	
	dark	light	dark	light	dark	light	dark	light	dark	light
n	2,0	1,95	2	2,1	2,1	2,2	2,1	2,1	1,75	2
N _C (cm ⁻³)	3x10 ¹⁷	1x10 ¹⁸	5,5x10 ¹⁷	7,5x10 ¹⁷	3x10 ¹⁷	6x10 ¹⁷	3x10 ¹⁷	5x10 ¹⁷	1,9x10 ¹⁸	2,2x10 ¹⁸
V _{bi} (V)	0,9	0,24	0,75	0,75	0,75	0,74	0,75	0,73	0,75	0,7
R _S (Ω)	1000	1000	90	83	95	88	100	100	80	75
R _P (kΩ)	1x10 ⁵	1x10 ⁷	8,5	1,9	1	6,3	1x10 ³	6,5x10 ¹	8x10 ³	8x10 ⁵
J _{PH} (A.m ⁻²)	---	0,9	----	1	----	0,8	---	0,8	---	1

Tabela 6.10 Parâmetros resultantes do ajuste efectuado aos dados experimentais das células apresentadas.

	MEH-PPV	MEH-PPV:PCBM			
	Célula 1	Célula 2	Célula 3	Célula 4	Célula 5
Área (m ²)	2,5x10 ⁻⁵				
V _{OC} (V)	1,07	0,65	0,42	0,70	0,72
J _{SC} (A.m ⁻²)	1,59 x10 ⁻⁰³	0,91	1,01	0,86	0,96
P _{MAX} (W)	3,69 x10 ⁻⁰⁹	4,85x10 ⁻⁰⁶	2,83x10 ⁻⁰⁶	8,96x10 ⁻⁰⁶	1,09 x10 ⁻⁰⁵
P _{INC} (W)	1,27x10 ⁻⁰⁴	1,81x10 ⁻⁰³	1,81x10 ⁻⁰³	1,87x10 ⁻⁰³	1,81x10 ⁻⁰³
FF (%)	24,08	32,87	26,61	59,72	62,96
η*(%)	1,58	3,72	2,17	6,40	8,32

Tabela 6.11 Parâmetros determinados para as células cujo substrato era vidro. (η*- extrapolada para as condições de intensidade AM 1.5.)

6.3 PET/ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:PCBM/AL

As células solares orgânicas foram igualmente produzidas num substrato de PET (flexível) sendo MEH-PPV:PCBM o material presente na camada activa. Pode ver-se o esquema destes dispositivos na figura 5.1 (b). Estes foram fabricados apenas com uma única célula, de forma a ter uma área activa da célula maior do que as anteriores.

Nas células solares produzidas com substrato flexível foram retirados os parâmetros que caracterizam uma célula solar em condições de deformação e torção, para avaliar a performance da célula solar. Foi também realizado um teste de tempo de vida da célula para se avaliar o decréscimo da densidade de corrente.

Na figura seguinte, apresentam-se as fotografias tiradas com a célula em posição plana, deformação e torção.

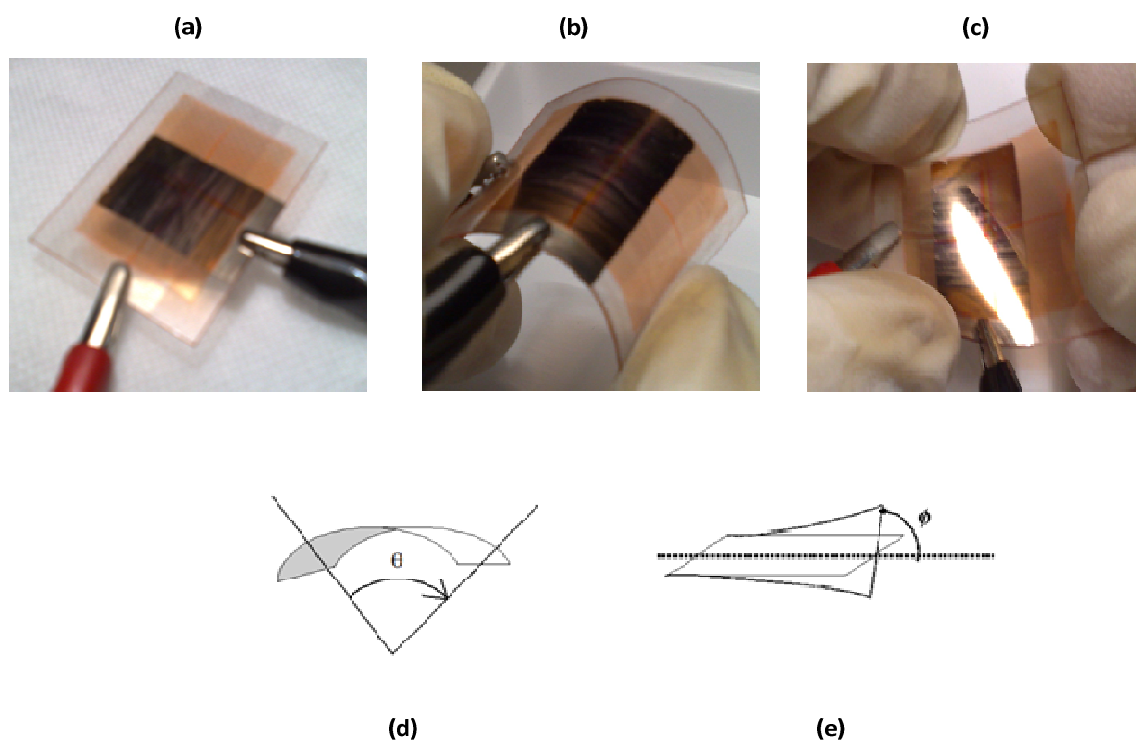


Figura 6.16 Fotografias de uma célula solar orgânica em caracterização, (a) plana, (b) deformação, (c) torção. Esquema dos modos representados nas fotografias, (d) deformação, (e) torção.

O gráfico para a célula solar flexível não é muito diferente dos anteriores. Na figura 6.17 mostram-se as curvas características J - V nas condições de *dark* e *light*. Neste caso, o gráfico apresenta os dados para a célula numa posição plana e encontra-se num intervalo de potencial entre $-0,1V$ a $1V$.

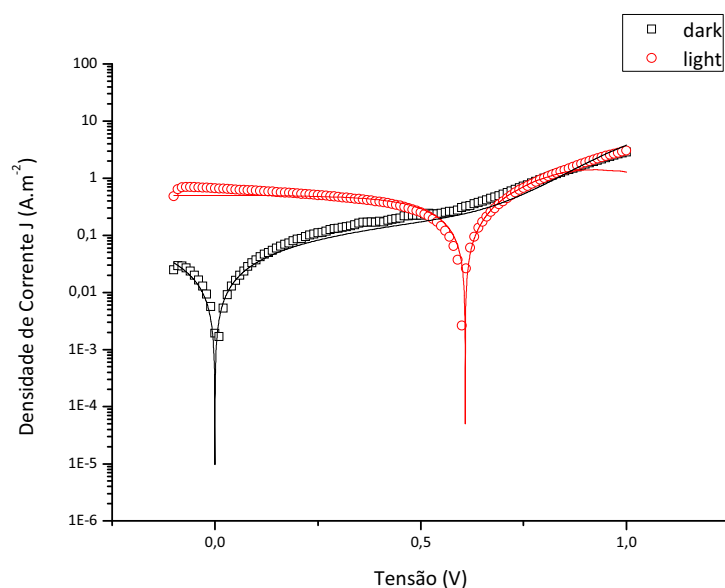


Figura 6.17 Curva J-V da célula solar flexível, em que o eixo das abcissas se encontra entre $-0,1 < V < 1$.

Através do gráfico consegue visualizar-se o seu comportamento que também não é diferente dos anteriores.

A tabela seguinte contém os parâmetros conseguidos através do ajuste dos dados experimentais.

	MEH-PPV:PCBM	
	Flexível (plana)	
	<i>dark</i>	<i>light</i>
n	2,6	3,7
N_c (cm⁻³)	1×10^{17}	3×10^{17}
V_{bi} (V)	0,53	0,53
R_s (Ω)	20	40
R_p (Ω)	3×10^{03}	6×10^{04}
J_{PH} (A.m⁻²)	---	5

Tabela 6.12 Parâmetros resultantes do ajuste efectuado aos dados experimentais de uma célula solar com substrato flexível, com camada activa constituída por MEH-PPV:PCBM.

Desde já, observa-se que o factor de idealidade nestes substratos difere um pouco nas diferentes condições e verifica-se também um aumento na resistência em série e em paralelo. Por um lado, existem perdas internas do circuito (R_s), por outro, subsiste uma boa condução da corrente fotogerada até aos eléctrodos. Os valores de R_s e R_p são maiores em substrato flexível do que em vidro.

Na tabela 6.13 apresentam-se os parâmetros retirados para a célula com substrato flexível nas diferentes situações acima referidas.

	Plana	Def. $\alpha=20^\circ$	Def. $\alpha=33^\circ$	Torção
Área (m ²)	2,25x10 ⁻⁰⁴			
V _{OC} (V)	0,60	0,60	0,63	0,60
J _{SC} (A.m ⁻²)	7,41 x10 ⁻⁰¹	6,99 x10 ⁻⁰¹	1,02	7,53 x10 ⁻⁰¹
V _{MAX} (V)	0,41	0,39	0,42	0,33
J _{MAX} (A.m ⁻²)	4,20 x10 ⁻⁰¹	4,14 x10 ⁻⁰¹	5,71 x10 ⁻⁰¹	4,93 x10 ⁻⁰¹
P _{MAX} (W)	3,88x10 ⁻⁰⁵	3,64 x10 ⁻⁰⁵	5,40 x10 ⁻⁰⁵	3,66 x10 ⁻⁰⁵
P _{INC} (W)	1,73x10 ⁻⁰²	1,64x10 ⁻⁰²	2,47x10 ⁻⁰²	1,76x10 ⁻⁰²
FF (%)	38,75	38,53	37,26	36,01
η (%)	2,24 x10 ⁻⁰¹	2,22 x10 ⁻⁰¹	2,19 x10 ⁻⁰¹	2,08 x10 ⁻⁰¹
η^* (%)	2,92	3,04	1,99	2,66

Tabela 6.13 Parâmetros determinados para o dispositivo flexível com a camada activa constituída por MEH-PPV:PCBM. (η^* -extrapolada para as condições de intensidade do AM 1.5.)

Após a análise da tabela, com a célula nas posições plana, deformação e torção, a variação de V_{OC} , J_{SC} , P_{MAX} e FF é quase inexistente, podendo afirmar-se que estes valores não se alteram sob estas condições. Onde se verifica uma variação mais notória é na eficiência, que se deverá à diminuição da camada activa que se encontra em iluminação, mas que, por não ser muito significativa, de um modo geral, não afecta a performance da célula solar nas condições supra citadas.

6.3.1 Tempo de vida

A análise ao tempo de vida é realizada para se ter uma ideia da durabilidade do dispositivo. Este processo é determinado considerando o período de tempo em que a célula reduz para $1/e$ do valor inicial de J_{SC} . O teste é executado em condições de iluminação com a lâmpada de tungsténio e sem qualquer deformação do dispositivo.

Após a finalização do teste, é efectuado um ajuste aos pontos experimentais de acordo com a equação 3.8, do capítulo 3.

Na figura seguinte está representado um gráfico de tempo de vida de uma célula solar flexível e o ajuste efectuado ao conjunto de pontos retirados.

Na tabela 6.14 constam os parâmetros retirados após a realização do *fitting*.

Equação: $J_{SC} = J_{SC0} \times \exp(-t/\tau) + C$		
r^2		0,98685
	Valor	Erro Padrão
C (A.m ⁻²)	-0,098	9,69x10 ⁻⁰⁴
J_{SC0} (A.m ⁻²)	0,63	7,98x10 ⁻⁰⁴
τ (s)	33497,11	128,60

Tabela 6.14 Parâmetros de *fitting* para o gráfico da figura 6.18.

O tempo de vida do dispositivo (τ) é cerca de 33500s, o que significa que a célula demorou mais de 9h para diminuir o valor de J_{SC} para $1/e$ de J_{SC0} . Este resultado é bastante relevante tendo em conta que a célula não se encontrava encapsulada.

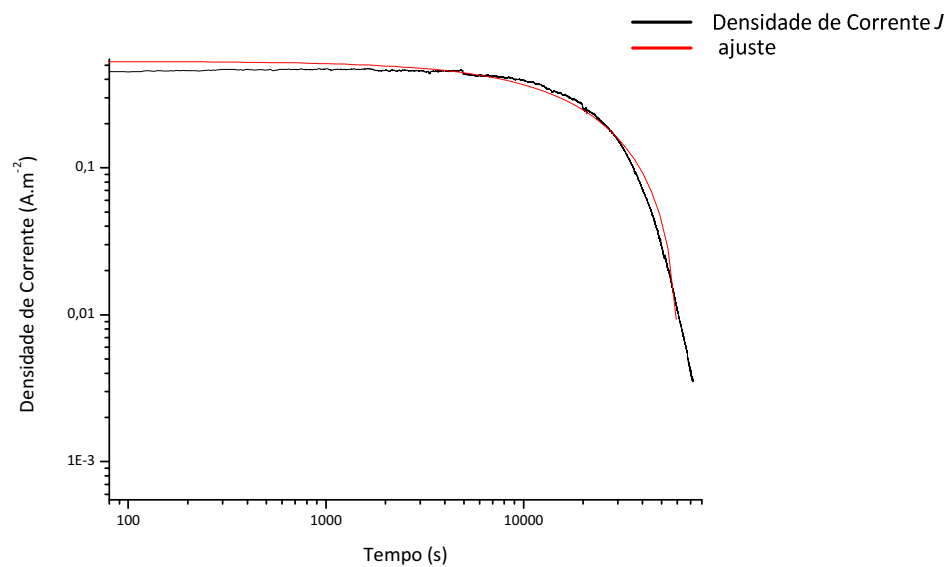


Figura 6.18 Gráfico representativo do decréscimo de J_{sc} (com o tempo).

6.4 Discussão global

Dos vários resultados obtidos evidencia-se, pela primeira vez, que os processos de condução eléctrica a nível microscópico são determinantes para o aumento da eficiência registada. Este novo dado poderá permitir incrementar a eficiência destes dispositivos que, não sendo fabricados para competir com os correspondentes inorgânicos, pode mais facilmente permitir a sua inclusão em aplicações específicas. Os resultados obtidos com substratos flexíveis, se bem que com menor eficiência, mostram sobretudo uma aplicabilidade onde as diferentes formas geométricas deixam de ser um obstáculo para a incorporação destes dispositivos. Em paralelo o “anormalmente” longo *lifetime* para um dispositivo orgânico não encapsulado, sugere que se encontra no limiar de viabilidade comercial, uma vez que o encapsulamento permite, em princípio, aumentar até três ordens de grandeza o referido *lifetime*, que tenderia para cerca de 1,5 anos, mínimo considerado elegível para aplicações de baixo custo e onde a substituição periódica não é problemática.

De relevar que os valores encontrados com elevada eficiência estão, neste momento, a ser sujeitos a avaliação no Instituto de Electrotecnia e Energia (IEE) da Universidade de São Paulo, Brasil.

7. Conclusões e Trabalho Futuro

No decorrer desta dissertação, foi apresentado o fabrico e a caracterização de células solares orgânicas do tipo “*bulk heterojunction*” em substrato de vidro e flexível. Desde o início do trabalho até à sua conclusão foram adquiridas competências para o fabrico de células solares orgânicas. Deste modo, produziram-se dispositivos cuja camada activa era composta por polímero ou por polímero misturado com nanoestruturas, numa proporção em massa de 1:4.

Para o cálculo da eficiência em condições de AM 1.5 foi produzida uma célula de modo a fazer-se um estudo da variação da eficiência em função da potência incidente na mesma, verificando-se que existe uma certa linearidade entre as variáveis estudadas (figura 6.1), o que permitiu a extrapolação da eficiência para as condições “padrão” (excepção feita para a forma espectral da luz incidente).

Os espectros de absorção para os materiais constituintes da camada activa revelam bandas de absorção na zona do visível para a radiação electromagnética. Estes espectros contêm o máximo de absorção para a zona do visível que corresponde à região do azul-verde, sendo esta a região de interesse, pois é a localização do máximo de emissão da radiação solar. Os máximos de absorção dos materiais estão de acordo com a diferença de níveis de energia (*LUMO* e *HOMO*).

A análise do circuito equivalente mostrou que o comportamento eléctrico de uma célula solar orgânica é descrito por um díodo com a associação de resistências em série e paralelo, muito importantes para esse comportamento. O circuito usado usualmente para as células solares de *Si* é limitado para descrever o comportamento fotovoltaico de um dispositivo orgânico, sendo então utilizado o modelo da difusão. Através dos ajustes efectuados, determinaram-se os valores das resistências com perfeita conformidade para este tipo de semicondutores orgânicos. Nos limites do intervalo dos potenciais, em alguns casos, verificou-se usualmente um certo desajuste devido a efeitos de *SCLC*, típicos nos materiais orgânicos. Notando que estes efeitos só são verificados nos limites dos potenciais, não foram tidos em consideração, pois não ocorrem na zona de interesse ($0 < V < V_{OC}$).

No que diz respeito aos resultados obtidos, estes estão condensados nas tabelas 6.10 e 6.11, para uma melhor comparação entre as células apresentadas nesta dissertação. Verifica-se que os valores das resistências alteram devido às condições a que estão sujeitas (*dark* ou *light*), em concordância com o ajuste utilizado. A variação da resistência em paralelo é visível e deve-se ao aumento da corrente eléctrica por fotogeração, o que leva a afirmar, atendendo ao significado físico de R_p , que subsiste uma maior recombinação na zona de depleção, uma vez que se observa também um aumento na densidade de portadores de carga para as condições de iluminação. Uma possível explicação para as células onde R_p não diminuiu sugere que a recombinação dos portadores na camada activa é muito pequena e o campo eléctrico muito uniforme. Assim a criação de um excitão leva rapidamente à sua dissociação, sendo os portadores de carga depressa capturados pelos eléctrodos. Deste modo, aumentando a densidade de corrente fotogerada pela camada activa do dispositivo. Esta célula, de todos os dispositivos produzidos no decorrer deste trabalho, é a que apresenta os melhores resultados.

O dispositivo cuja camada activa era composta por MEH-PPV:PCBM mostrou uma potência máxima de $1,09 \times 10^{-05} W$, com V_{OC} de 0,72V e J_{SC} de $0,96 A.m^{-2}$, contribuindo para um factor de forma rodando os 63%, conduzindo a uma eficiência (extrapolada) de 8,32%.

Uma outra célula que obteve bons resultados foi a quarta, que revelou uma P_{MAX} de $8,96 \times 10^{-06} W$, com o V_{OC} de 0,70V e J_{SC} de $0,86 A.m^{-2}$, levando a um FF perto dos 60% em que a eficiência (extrapolada) foi de

6,40%, tendo sido a morfologia final da camada activa a principal responsável pelas eficiências superiores às restantes células reportadas neste trabalho, como se podem verificar nas figuras 6.13 e 6.14, com as implicações que tal teve na condução eléctrica a nível microscópico.

Como já foi referido anteriormente, ficou provado que a performance do dispositivo era melhorada com a inclusão da nanoestrutura no polímero, levando ao decréscimo da tensão em circuito aberto (V_{oc}). Em contrapartida, aumentou claramente a densidade de corrente produzida pelo dispositivo.

Verificou-se o comportamento na associação de células solares em série e paralelo, de modo a obter informação sobre o comportamento das mesmas para possíveis integrações a larga escala. O conjunto destes resultados indica que na associação em série existe um aumento da tensão e, em paralelo, aumenta a densidade de corrente, sendo este o comportamento final esperado.

Simultaneamente, foram efectuados testes com a mesma estrutura, mas usando um substrato flexível de forma a aferir a viabilidade deste tipo de células solares com o potencial de aplicação em situações onde a flexibilidade é requerida.

Em suma, pode observar-se que as eficiências, embora não sejam tão elevadas quanto as melhores obtidas em substratos rígidos, se encontram na média dos valores gerais, garantindo assim a sua viabilidade. Em simultâneo, os efeitos de *stress* mecânico não parecem influenciar a eficiência, embora os resultados preliminares indiquem uma possível diminuição do tempo de vida. Relativamente a este parâmetro, observa-se numa célula flexível não encapsulada, um valor próximo de 10 horas, o que faz prever um aumento de até três ordens de grandeza, no caso de um encapsulamento bem sucedido. Com este resultado estar-se-ia no limiar do comercialmente aceitável.

Como nota final, foram iniciados, em colaboração com o CeNTI (Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes), os processos conducentes à tentativa de produção industrial (*upscale*) deste tipo de células solares flexíveis, primeiramente através da deposição por *inkjet* e posteriormente pela técnica de *roll-to-roll*, havendo interesse da indústria, dados os potenciais nichos de mercado que só este tipo de células solares pode abarcar.

Desta forma, os processos e estudos físicos desenvolvidos num trabalho continuado no departamento de Física da Universidade de Aveiro, têm-se mostrado bastante relevantes, prevendo-se futuras optimizações que passam *grosso modo* pelo aprofundar do conhecimento físico deste tipo de dispositivos.

8. Bibliografia

- [1] Key World Energy Statistics, International Energy Agency (2008).
- [2] T. Aernouts, Organic Bulk Heterojunction Solar Cells, PhD, Belgica (2006), ISBN 90-8649-048-4.
- [3] World Energy Assessment: Overview, United Nations Development Programme (2004).
- [4] J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*, Imperial College Press, (2003), ISBN: 1-86094-340-3.
- [5] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, "A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power", *Jour. Appl. Phys.* (1954), 25, 676.
- [6] M. A. Green, et al, "Solar Cell Efficiency Tables (Version 33)", *Res. Appl.* 2009; pp. 1785–94.
- [7] M Pagliaro, G Palmisano, and R Ciriminna, *Flexible Solar Cells*, Wiley, (2008), ISBN: 978-3-527-32375-3.
- [8] G. Gustafsson et al., "Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers", *Nature*, vol. 357, Jun. 1992, pp. 477-479.
- [9] S.E. Shaheen et al., "Fabrication of bulk heterojunction plastic solar cells by screen printing", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, Out. 2001, pp. 2996-2998.
- [10] S.G Bailey, et al., "Thin-film organic-based solar cells for space power", Prepared for the 37th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Washington DC, 2002.
- [11] S. Alem et al., "Efficient polymer-based interpenetrated network photovoltaic cells", *Appl. Phys. Lett.* (2004), 84, 12.
- [12] J. Kanicki e T. A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, New York: 1985.
- [13] V. D. Mihailetschi, *Device Physics of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells*, PhD, Holland, (2005), ISBN 90-367-2393-0.
- [14] C.W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell", *Appl. Phys. Lett.* (1986), 48, 183.
- [15] J. Xue, et al., "A Hybrid Planar-Mixed Molecular Heterojunction Photovoltaic Cell" *Adv. Mater.*, (2005), 66.
- [16] W. Yoon and P. R Berger, "4.8% efficient poly(3-hexylthiophene)-fullerene derivative (1:0.8) bulk heterojunction photovoltaic devices with plasma treated AgOx/indium tin oxide anode modification", *Appl. Phys. Lett.*, 92, 013306 (2008).
- [17] B. O'Regan e M. Gratzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, vol. 353, Out. 1991, pp. 737-740.
- [18] S. Chul Kim et al., "Synthesis and photovoltaic properties of novel PPV-derivatives tethered with spiro-bifluorene unit for polymer solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2007), 91, pp. 460-466
- [19] W. Shin et al., "Synthesis and photovoltaic properties of a low-band-gap polymer consisting of alternating thiophene and benzothiadiazole derivatives for bulk-heterojunction and dye-sensitized solar cells", *Jour. Poly. Sci.* (2006), 45, pp. 1394-1402
- [20] D. Gupta et al., "An efficient bulk-heterojunction photovoltaic cell based on energy transfer in graded-bandgap polymers", *Adv. Funct. Mat.* (2007), 17, pp. 226-232
- [21] S.M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, Wiley, 2nd edition, 1981, ISBN 0-471-05661-8.
- [22] S.M. Sze, *Semiconductor devices Physics and Technology*, Wiley, 2nd edition, ISBN 0471333727.
- [23] H. Hoppe e N.S. Sariciftci, "Organic solar cells: An overview", *J. Mat. Res.*, vol. 19, 2004, pp. 1924-1945.
- [24] W. Shin, et al., "Synthesis and Photovoltaic Properties of a Low-Band-Gap Polymer Consisting of Alternating Thiophene and Benzothiadiazole Derivatives for Bulk-Heterojunction and Dye-Sensitized Solar Cells", Wiley InterScience, 1396, (2006).
- [25] B. Gregg, "Excitonic Solar Cells", *Jour. Phys. Chemi. B*, vol. 107, Mai. 2003, pp. 4688-4698.
- [26] D. Gebeyehu et al., "Highly efficient p-i-n type organic photovoltaic devices", *Thin Solid Films*, vol. 451-452, (2004), pp. 29-32.
- [27] A. Moliton, J. Nunzi, "How to model the behavior of organic photovoltaic cells", *Poly. Inte.* (2006), 55, pp. 583-600.
- [28] C. Waldauf, et al., "Physics of organic bulk heterojunction devices for photovoltaic applications", *Jour. Appl. Phys.*, 99, 104503 (2006).

- [29] P. Schilinsky, et al., "Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, (2002), pp. 3885-3887.
- [30] T. Yohannes et al., "Polyfluorene copolymer based bulk heterojunction solar cells", *Thin Solid Films*, vol. 449, (2004), pp. 152-157.
- [31] L.J.A. Koster, et al., "Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, (2006), pp. 093511-3.
- [32] F. Rodrigues, Células Solares Orgânicas do tipo "Bulk Heterojunction", Dissertação de Mestrado em Engenharia Física, Aveiro (2008).
- [33] B. Mazhari, "An improved solar cell circuit model for organic solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2006), 90, pp. 1021-1033.
- [34] P. Schilinsky et al., "Simulation of light intensity dependent current characteristics of polymer solar cells", *Jour. Appl. Phys.* (2004), 95, pp. 2816-2819.
- [35] A. Cheknane et al., "An equivalent circuit approach to organic solar cell modeling", *Microelectronics Journal* (2008), 39, pp. 1173-1180.
- [36] B. Minnaert et al., "Modelling MEH-PPV:PCBM (1:4) bulk heterojunction solar cells", *NUMOS* (2007), pp. 327-339.
- [37] F. González-Longatt, "Model of photovoltaic module in Matlab", 2DO CONGRESO IBEROAMERICANO DE ESTUDIANTES DE INGENIERÍA ELÉCTRICA, ELECTRÓNICA Y COMPUTACIÓN (II CIBELEC 2005).
- [38] K. Petritsch, "Organic Solar Cell Architectures", Jul. 2000.
- [39] P. Kumar et al., "Current-voltage characteristics of bulk heterojunction solar cells," 2nd National Conference Mathematical Techniques: Emerging Paradigms for Electronics and IT Industries, 2008.
- [40] K. Kawano et al., "Degradation of organic solar cells due air exposure", *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2006), 90, pp. 3520-3530.
- [41] D.E. Bornside et al., "Spin coating: One-dimensional model", *Jour. Appl. Phys.*, vol. 66, (1989), pp. 5185-5193.
- [42] A. Kitamura et al, "Asymptotic analysis of the formation of thin liquid film in spin coating", *Fluid Dynamics Research*, vol. 30, (2002), pp. 107-125.
- [43] P. Schilinsky et al., "Performance analysis of printed bulk heterojunction solar cells", *Adv. Func. Mate.* (2006), 16, pp. 1669-1672
- [44] P. Vanlaeke et al., "Polythiophene based bulk heterojunction solar cells: Morphology and its implications", *Thin Solid Films* (2006), 511-512, pp. 358-361
- [45] W. Geens et al., "Organic co-evaporated films of a PPV-pentamer and C60: model systems for donor/acceptor polymer blends", *Thin Solid Films*, vol. 403-404, (2002), pp. 438-443.
- [46] F. Wudl, "Fullerene materials", *Jour. Mate. Chemi.*, vol. 12, (2002), pp. 1959-1963.