



Universidade de Aveiro Departamento de Física
2013

**Daniel André Pires
Duarte**

**Otimização de células solares orgânicas do tipo
P3HT:PCBM**



**Daniel André Pires
Duarte**

**Otimização de células solares orgânicas do tipo
P3HT:PCBM**

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

o júri

Presidente

Prof.^a Dr.^a Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro
Professora Associada com Agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Orientador

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

Arguente

Prof.^a Dr.^a Isabel Maria das Mercês Ferreira
Professora Auxiliar do Departamento de Ciência dos Materiais da Universidade Nova de Lisboa

agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Fernando Ribeiro Pereira, pela transmissão de conhecimentos, autonomia concedida e disponibilidade oferecida mesmo nos momentos mais difíceis a nível laboratorial e pessoal encontrados ao longo do percurso, sendo um privilégio trabalhar nesta área ao seu lado. Por tudo isto um Muito Obrigado.

Aos meus pais pelo apoio e paciência demonstrados ao longo do trabalho, mostrando-se sempre compreensivos, mesmo nos momentos em que percalços surgiram. Obrigado!

Ao meu irmão que, tendo a oportunidade de me achincalhar e escarnecer (como é nosso apanágio comum), decidiu não o fazer (muito) neste período. Obrigado pá!

Aos meus amigos pelo interesse e troca de ideias demonstrados no meu trabalho. Obrigado.

À Elisabete por ser a pessoa que é e pela paciência que teve em me aturar em muitos momentos ao longo destes anos de formação e deste trabalho em particular. Obrigado.

palavras-chave

Célula Solar Orgânica, P3HT, PCBM, PEDOT:PSS, ITO, Otimização, Razão de Massa, Tratamento Térmico

resumo

No presente trabalho procedeu-se ao fabrico, caracterização e otimização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos baseados na arquitetura do tipo *bulk heterojunction* com uma camada ativa composta por P3HT e PCBM. Inicialmente foi efetuado um estudo na procura da melhor razão de massas entre os compostos orgânicos constituintes da camada ativa. Depois foi abordado um novo mecanismo de otimização baseado no tratamento térmico pós fabrico.

keywords

Organic Solar Cell, P3HT, PCBM, PEDOT:PSS, ITO, Optimization, Mass Ratio, Annealing

abstract

In the present work, the fabrication, characterization and optimization of organic photovoltaic devices was carried out based on the bulk heterojunction architecture, with an active layer made of P3HT and PCBM. Initially a study was done to find the best mass ratio between the organic compounds that constitute the active layer. After that, a new mechanism of optimization based on post fabrication annealing was approached.

Índice

I. Lista de Abreviações

II. Lista de Figuras

III. Lista de Tabelas

1. Introdução	1
1.1. Motivação	1
1.2. Enquadramento histórico	2
1.3. Objetivos	3
2. Células solares	5
2.1. Inorgânicas	5
2.1.1. Junção P-N	5
2.1.2. Efeito fotovoltaico	6
2.1.3. Junção metal-semicondutor	7
2.2. Orgânicas	8
2.2.1. Bandas de energia	8
2.2.2. Arquitetura dador-aceitador	9
2.2.3. Geração de carga	10
2.2.4. Transporte de carga	13
3. Materiais Orgânicos	15
3.1. PEDOT:PSS	15
3.2. P3HT	15
3.3. PCBM	17
4. Caracterização de dispositivos fotovoltaicos	19
4.1. Condições padrão	19
4.2. Curva I-V	20
4.3. Circuito equivalente	21
4.4. Simulação e ajuste	23
4.5. Tempo de vida	25
5. Trabalho Experimental	27
5.1. Estrutura do dispositivo	27
5.2. Preparação e deposição	28

6. Resultados e discussão	29
6.1. Razão de massa	29
6.1.1. Curvas I-V	29
6.1.1.1. P3HT:PCBM (0,6:1)	29
6.1.1.2. P3HT:PCBM (0,8:1)	31
6.1.1.3. P3HT:PCBM (1:1)	32
6.1.1.4. P3HT:PCBM (1,2:1)	33
6.1.1.5. P3HT:PCBM (1,4:1)	34
6.1.2. Tempo de vida	35
6.2. Tratamento térmico	36
6.2.1. Sem tratamento	36
6.2.2. Tratamento a 150°C durante 30 minutos	38
6.2.3. Tratamento a 160°C durante 30 minutos	41
7. Conclusões e trabalho futuro	43
Referências	45

I. Lista de Abreviações

AMOLED	Matriz-Ativa de Díodo Orgânico Emissor de Luz
Al	Alumínio
PPV	Polifenileno Vinileno
PATs	Poli alquil-tiofenos
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i>
MEH-PPV	<i>poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]</i>
C60	<i>Buckminsterfullerene</i>
PEDOT:PSS	<i>poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)</i>
P3HT	<i>poly(3-hexylthiophene)</i>
PCBM	<i>[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MIM	Metal-Isolador-Metal
HT	<i>Head-to-Tail</i>
HH	<i>Head-to-Head</i>
AM	<i>Air-Mass</i>
I_{sc}	Corrente em curto-circuito
V_{oc}	Tensão em circuito aberto
P_{id}	Potencia extraída ideal
FF	Fator de forma
P_{max}	Potencia extraída máxima
V_{max}	Tensão máxima
I_{max}	Corrente máxima
J_{sat}	Densidade de corrente de saturação

J_{ph}	Densidade de fotocorrente
R_p	Resistência em paralelo
R_s	Resistência em série
PET	Politereftalato de etileno

II. Lista de Figuras

Fig. 1 – Distribuição de custos para o fabrico e instalação de um módulo solar de silício típico [1].	1
Fig. 2 – Junção p-n e correntes de equilíbrio de cargas (adaptado de [21]).	6
Fig. 3 – Esquema de excitação do eletrão e efeito fotovoltaico (adaptado de [22]).	7
Fig. 4 – Barreiras Schottky formadas para semicondutores do tipo-n (esquerda) e semicondutores do tipo-p (direita) estando em contacto com metal (adaptado de [21]).	8
Fig. 5 – Representações de sistemas conjugados nas moléculas de Butadieno (esquerda) e Pentadieno (direita).	9
Fig. 6 – a) Representação das orbitais e ligações entre átomos do etileno. b) Formação das orbitais π devido à sobreposição das orbitais $2p_z$. c) Representação dos níveis de energia das bandas σ e π ligante e antiligante (adaptado de [25]).	9
Fig. 7 – Representação esquemática das bandas de energia para a) estrutura de homojunção, b) heterojunção do tipo bicamada e c) heterojunção do tipo <i>bulk</i> . A azul as zonas mais prováveis de dissociação e captura eletrónica. Em d) esquema de um dispositivo <i>Bulk Heterojunction</i> (adaptado de [26,27]).	10
Fig. 8 – Representação esquemática de um par polarão com o eletrão situado na estrutura do PCBM e a lacuna na estrutura do polímero P3HT.	11
Fig. 9 – Mecanismo de geração de carga em materiais orgânicos numa estrutura de heterojunção com os passos e eficiências descritas no texto (adaptado de [24]).	12
Fig. 10 – Modelo MIM representando as diferentes funções trabalho dos metais para a criação do potencial interno do dispositivo de semicondutores orgânico (adaptado de [24]).	12
Fig. 11 – Representação da condução de cargas por <i>hopping</i> entre níveis localizados na ordem da energia de Fermi. Em 1 por salto da barreira e em 2 por efeito túnel (adaptado de [24]).	13
Fig. 12 – Representação da distribuição gaussiana dos níveis HOMO e LUMO num semiconductor orgânico e respetiva banda de mobilidade proibida. À direita passagem de um eletrão por um <i>trap</i> e centro de retenção (adaptado de [25,28]).	14
Fig. 13 – Representação da estrutura química do PEDOT:PSS.	15
Fig. 14 – a) Representação da estrutura química do monómero do P3HT. b) Espectro de absorção de um filme puro de P3HT (adaptado de [34,35]).	16

Fig. 15 – a) Representação de uma configuração Head-to-Tail e b) Head-to-Head no polímero de P3HT (adaptado de [35,37]).	16
Fig. 16 – a) Cadeias empilhadas perpendicularmente e b) paralelamente ao substrato dependendo da sua morfologia (adaptado de [37,38]).	17
Fig. 17 – a) Representação da estrutura química do PCBM. b) Espectro de absorção de um filme puro de PCBM (adaptado de [39,40]).	17
Fig. 18 – Espectro de radiação solar para AM 0 e AM 1.5 onde é observável o efeito da atmosfera (adaptado de [30]).	19
Fig. 19 – Identificação de pontos de interesse nas curvas típicas de corrente-tensão de um dispositivo fotovoltaico com iluminação e sem iluminação. Em a) representação linear e em b) representação em escala logarítmica na corrente.	20
Fig. 20 – Representação através de uma estrutura MIM dos diferentes regimes de funcionamento de um dispositivo fotovoltaico tanto para quando a) não se encontra iluminado como quando b) está sob iluminação (adaptado de [43]).	21
Fig. 21 – a) Circuito representativo de uma célula solar ideal. b) Circuito representativo de uma célula solar real.	22
Fig. 22 – Efeito produzido nas curvas corrente-tensão devido ao aumento e diminuição das a) resistência em paralelo (R_p) e b) resistência em série (R_s) (adaptado de [43]).	23
Fig. 23 – Diagrama dos processos decorridos no algoritmo de busca padrão desde o início, com a estimativa de B_p , até à solução final com passagem pela rotina exploratória e de movimento padrão.	24
Fig. 24 – Curva característica do tempo de vida de uma célula solar com a representação do ponto no instante inicial J_{SCO} e a posição em que a densidade de corrente diminui para um valor $1/e$ do seu valor inicial relativo ao tempo de vida. Em a) escala linear e em b) escala logarítmica no tempo.	25
Fig. 25 – Esquema da estrutura dos dispositivos fabricados e respetivas camadas que compõem a camada ativa.	27
Fig. 26 – Diagrama dos níveis de energia esperados para as diversas camadas que compõem a célula solar fabricada.	27
Fig. 27 – Processo do fabrico dos dispositivos. Este começa com o a) ataque químico com ácido ao ITO para definição das pistas em b). Segue-se a c) deposição por spin-coating do PEDOT:PSS e d) respetiva evaporação do solvente durante 10 min. a 100°C . Em seguida e) deposição da camada ativa e f) evaporação do solvente durante 1 h a 60°C . Por fim efetua-se a g) evaporação térmica do alumínio obtendo-se h) o dispositivo concluído.	28

Fig. 28 – a) Curvas J-V experimentais e simuladas para iluminado e <i>Dark</i> com a razão de massas de 0,6:1, b) Quadrante da curva J-V correspondente ao fornecimento de potência da célula solar com sinalização dos parâmetros importantes.	29
Fig. 29 – a) Curvas J-V experimentais e simuladas para iluminado e <i>Dark</i> com a razão de massas de 0,8:1, b) Quadrante da curva J-V correspondente ao fornecimento de potência da célula solar com sinalização dos parâmetros importantes.	31
Fig. 30 – a) Curvas J-V experimentais e simuladas para iluminado e <i>Dark</i> com a razão de massas de 1:1, b) Quadrante da curva J-V correspondente ao fornecimento de potência da célula solar com sinalização dos parâmetros importantes.	32
Fig. 31 – a) Curvas J-V experimentais e simuladas para iluminado e <i>Dark</i> com a razão de massas de 1,2:1, b) Quadrante da curva J-V correspondente ao fornecimento de potência da célula solar com sinalização dos parâmetros importantes.	33
Fig. 32 – a) Curvas J-V experimentais e simuladas para iluminado e <i>Dark</i> com a razão de massas de 1,2:1, b) Quadrante da curva J-V correspondente ao fornecimento de potência da célula solar com sinalização dos parâmetros importantes.	34
Fig. 33 - Medição do decréscimo da densidade de corrente no tempo e respetivo ajuste para determinação do tempo de vida.	35
Fig. 34 - a) Curvas J-V experimentais e simuladas para dispositivo 1 antes de tratamento térmico, b) Quadrante da curva J-V correspondente ao fornecimento de potência da célula solar com sinalização dos parâmetros importantes relativo ao dispositivo 1.....	37
Fig. 35 - a) Curvas J-V experimentais e simuladas para dispositivo 2 antes de tratamento térmico, b) Quadrante da curva J-V correspondente ao fornecimento de potência da célula solar com sinalização dos parâmetros importantes relativo ao dispositivo 2.....	37
Fig. 36 - a) Curvas J-V experimentais e simuladas para dispositivo 1 depois de um tratamento térmico a 150°C durante 30 minutos, b) Quadrante da curva J-V correspondente ao fornecimento de potência da célula solar com sinalização dos parâmetros importantes relativo ao dispositivo 1.	39
Fig. 37 - a) Curvas J-V experimentais e simuladas para dispositivo 2 depois de um tratamento térmico a 150°C durante 30 minutos, b) Quadrante da curva J-V correspondente ao fornecimento de potência da célula solar com sinalização dos parâmetros importantes relativo ao dispositivo 2.	40
Fig. 38 - a) Curvas J-V experimentais e simuladas para dispositivo 1 depois de um tratamento térmico a 160°C durante 30 minutos, b) Quadrante da curva J-V correspondente ao fornecimento de potência da célula solar com sinalização dos parâmetros importantes relativo ao dispositivo 1.	41

Fig. 39 - a) Curvas J-V experimentais e simuladas para dispositivo 2 depois de um tratamento térmico a 160°C durante 30 minutos, b) Quadrante da curva J-V correspondente ao fornecimento de potência da célula solar com sinalização dos parâmetros importantes relativo ao dispositivo 2.42

III. Lista de Tabelas

Tab. 1 – Combinações das quatro possíveis junções metal-semicondutor.	8
Tab. 2 – Parâmetros medidos e simulados obtidos das curvas J-V para a razão de massa 0,6:1.	30
Tab. 3 – Parâmetros medidos e simulados obtidos das curvas J-V para a razão de massa 0,8:1.	31
Tab. 4 – Parâmetros medidos e simulados obtidos das curvas J-V para a razão de massa 1:1.	33
Tab. 5 – Parâmetros medidos e simulados obtidos das curvas J-V para a razão de massa 1,2:1.	34
Tab. 6 – Parâmetros medidos e simulados obtidos das curvas J-V para a razão de massa 1,4:1.	35
Tab. 7 – Valores obtidos do tempo de vida para cada uma das células com diferentes razões de massa.	36
Tab. 8 – Parâmetros medidos e simulados obtidos das curvas J-V para dispositivo 1 antes de tratamento térmico.	37
Tab. 9 – Parâmetros medidos e simulados obtidos das curvas J-V para dispositivo 2 antes de tratamento térmico.	38
Tab. 10 – Parâmetros medidos e simulados obtidos das curvas J-V para dispositivo 1 depois de um tratamento térmico a 150°C durante 30 minutos.	39
Tab. 11 – Parâmetros medidos e simulados obtidos das curvas J-V para dispositivo 2 depois de um tratamento térmico a 150°C durante 30 minutos.	40
Tab. 12 – Parâmetros medidos e simulados obtidos das curvas J-V para dispositivo 1 depois de um tratamento térmico a 160°C durante 30 minutos.	41
Tab. 13 – Parâmetros medidos e simulados obtidos das curvas J-V para dispositivo 2 depois de um tratamento térmico a 160°C durante 30 minutos.	42

1. Introdução

1.1. Motivação

Uma das importantes áreas de investigação que recentemente mais tem evoluído nos últimos anos é a da eletrónica orgânica. Baseada em materiais (polímeros e pequenas moléculas) contendo carbono na sua constituição, permitem o fabrico de dispositivos mais leves e flexíveis, por um custo menor do que os de materiais tradicionais, pois grande parte do custo da compra do silício e fabrico da bolacha, dos quais são feitos os dispositivos típicos (circuitos integrados, células solares...), é substituído por materiais mais económicos, suprimindo-se o custo do fabrico da bolacha (Fig. 1) [1] e podendo o custo final chegar a ser vinte vezes inferior [2]. Esta tecnologia apresenta também a vantagem de ser biodegradável pelo que o seu impacte ambiental será de menor efeito.

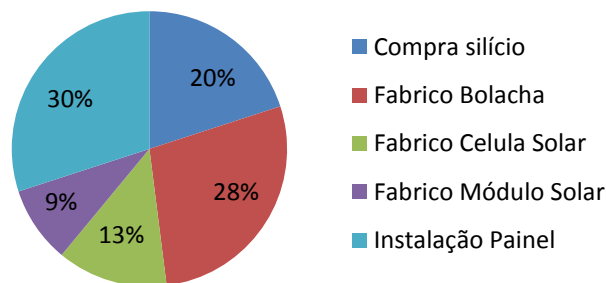


Fig. 1 – Distribuição de custos para o fabrico e instalação de um módulo solar de silício típico [1].

Três grandes áreas podem ser diferenciadas para o uso dos materiais orgânicos: a área da impressão de circuitos elétricos, a da emissão de luz e a da absorção para efeito fotovoltaico. No caso dos circuitos elétricos impressos, têm sido feitos progressos havendo já aplicações laboratoriais desenvolvidas como são exemplos os transístores constituintes do primeiro processador computacional com materiais orgânicos [3], no entanto um largo caminho tem de ser percorrido para se iniciar o fabrico de aplicações comerciais. Pelo contrário, a área de emissão de luz demonstra um maior avanço no seu desenvolvimento, existindo já aparelhos eletrónicos em comercialização, tais como telemóveis e camaras fotográficas, que usam a tecnologia de base orgânica, nomeadamente nos visores do tipo AMOLED. Por seu lado, os fotovoltaicos orgânicos (3ª geração) estão a entrar no fabrico das aplicações comerciais havendo empresas tais como a Heliatek, Solarmer e Plextronics a apostar na comercialização desta tecnologia para certos nichos de mercado, embora com o aumento das eficiências de conversão registadas recentemente para os 10% [4], aproximando-se mais das eficiências do silício (20%), é expectável uma maior preponderância no mercado. No entanto, a disseminação deste tipo de painéis fotovoltaicos está dependente do desenvolvimento de tecnologia que evite a grande degradação a que estes estão sujeitos, tendo tempos de operação de um par de anos [5].

O fabrico de células solares de compósitos orgânicos perfila-se assim como o próximo impulsionador do setor, pelas vantagens descritas, sendo portanto um grande aliciamento científico para qualquer investigador que pretenda levar esta tecnologia a dar mais um passo no

seu desenvolvimento, diminuídas as suas desvantagens. Este será assim o tema base de desenvolvimento desta dissertação.

1.2. Enquadramento histórico

As células solares orgânicas têm despertado cada vez mais o interesse da comunidade científica nos últimos anos, no entanto a observação da fotocondutividade do primeiro composto orgânico já tem mais de 100 anos, sendo efetuada por Ponchetino em 1906 no Antraceno. Apesar disto, só na década de 50 do séc. XX é que as potencialidades do Antraceno foram intensamente estudadas, pois a sua estrutura cristalina já estava determinada com precisão e também se encontravam disponíveis cristais com elevada pureza [6].

É no entanto com o uso de porfirinas que as primeiras investigações de fotovoltaicos orgânicos começaram, pois eram compostos fáceis de preparar, altamente coloridos e capazes de formar filmes por sublimação a vácuo. Assim, em 1958 foi observado por Keans e Calvin que Ftalocianina de Magnésio, embutida entre dois elétrodos de vidro, apresentava uma fotovoltagem de 200 mV [7], sendo posteriormente estudada a influência que o oxigénio apresentava em dispositivos similares, nomeadamente como aceitador de eletrões [6]. Paralelamente, em 1954, os laboratórios Bell desenvolvem a primeira célula solar de silício com eficiências de 6% [8].

Só na década de 70 é que foi efetuado mais um passo significativo, tendo-se descoberto que certos polímeros conjugados, nomeadamente *Poly(Sulfur nitride)* e Poliacetileno, podiam ser altamente condutores na presença de certos dopantes [6]. Em 1982 desenvolveu-se uma célula solar composta por Al/Poliacetileno/Grafite com eficiência quântica de 0,3% [6].

Um dos momentos mais importantes para o desenvolvimento de células solares orgânicas foi a descoberta por Tang em 1979, no uso de heterojunções de dois semicondutores diferentes (Ftalocianina de cobre e um derivado do Perileno) o que aumentou as eficiências obtidas para este tipo de células para 1%, no entanto o artigo só foi publicado em 1986 [9]. Para aumentar a interface de contacto entre estes dois materiais, Hiramoto em 1991 desenvolveu pela primeira vez a técnica da heterojunção do tipo *bulk*, depositando esta terceira camada entre os dois materiais [10].

O começo do uso do PPV (Polifenileno vinileno) e derivados deve-se a Karg *et al.* em 1993 com dispositivos ITO/PPV/Al obtendo eficiências de 0,1%. Este tipo de materiais viria a ser dos mais utilizados no sector em conjunto com os PATs (Poli alquil-tiofenos) [6]. No mesmo ano, Sariciftci *et al.* cria um dispositivo bi-camada composta por MEH-PPV e C60 observando um aumento em vinte vezes na fotocorrente, demonstrando assim que a molécula de fulereno é um bom assistente para a separação de cargas [11]. O mesmo se verificou com o uso de derivados de PATs [6]. A primeira *Bulk Heterojuncion* com uso de MEH-PPV e C60 (razões de massa 10:1) foi efetuada por Yu *et al.* em 1994 aumentando em uma ordem de grandeza a fotossensibilidade em comparação à existência apenas do polímero [12].

Um dos métodos para aumentar um pouco mais a captura de cargas foi a introdução de uma camada de PEDOT:PSS entre o ânodo e a camada ativa. Esta camada serve como transportadora de buracos e foi usada por Pettersson *et al.* em 1999 [13]. No entanto verifica-se que devido à natureza ácida deste material, existe uma degradação no ânodo com o seu uso [14].

Uma das formas de se evitar este problema, e que tem sido investigado na última década, é o uso de uma configuração inversa em que o ITO se comporta como cátodo e um outro eletrodo com maior função de trabalho como ânodo, tendo-se já obtido eficiências comparáveis às das estruturas habituais, embora com o inconveniente de ainda não se ter obtido uma solução que possa ser industrialmente processada em larga escala. Outro campo em desenvolvimento recentemente, mas numa fase embrionária, é o uso de multicamadas absorvedoras em diferentes regiões espectrais (formato *tandem*) [15].

Apesar de outras configurações estruturais alternativas terem sido desenvolvidas, é ainda a *Bulk Heterojunction*, em configuração normal, a mais usada na investigação e em tentativas de processamento industrial, tendo nos últimos anos o principal objetivo de maximizar o rendimento desta, não só no uso de diferentes materiais orgânicos nas suas camadas, como também na otimização e uso diferentes processos de fabrico nos dispositivos.

Uma das camadas ativas mais usadas nos últimos anos no fabrico de dispositivos orgânicos é a blenda de P3HT:PCBM, que irá também ser usada nesta dissertação. Esta mostrou inicialmente bastante potencial pelo que tem havido uma contínua investigação para a otimização destes dispositivos. Entre as investigações mais recentes podemos encontrar desde o uso de diferentes solventes para esta blenda [16], diferentes concentrações de solvente [17], passando pela investigação de diferentes razões de massa (grandes diferenças) [18], e até em métodos alternativos de fabrico de dispositivos como por exemplo na evaporação de solventes [19].

Espera-se assim que novos desenvolvimentos ocorram nos próximos anos e que o recorde de eficiência para este tipo de células, 10% pela Mitsubishi Chemical [4], seja superado sendo expectável que não dure muito até que se atingia a meta dos 15%.

1.3. Objetivos

Esta dissertação vai incidir em células solares orgânicas com especial foco na blenda de P3HT:PCBM. Inicialmente vai-se proceder ao estudo da melhor razão de massas entre o P3HT e o PCBM sendo fabricados e caracterizados dispositivos contendo as razões de 0,6:1; 0,8:2; 1:1; 1,2:1 e 1,4:1. Estas razões de massa foram escolhidas por se acreditar que o pico de maior eficiência de conversão de luz se situar nesta gama de valores, sendo portanto bastante diferente do estudo feito em [18].

Depois de determinada a melhor razão de massas para esta blenda, proceder-se-á otimização destas células para obtenção de melhores eficiências. Para tal vai ser aplicado um método novo que consistirá no recozimento sucessivo da célula a altas temperaturas mas em períodos de tempo de 30 minutos, estudando posteriormente os processos físicos que possam envolver a obtenção de melhores rendimentos.

Antes da obtenção das conclusões finais será abordado no Capítulo 2 uma comparação das células solares orgânicas com as inorgânicas onde se verificará os processos físicos de funcionamento de ambos os casos, como a geração e o transporte de cargas.

No Capítulo 3 serão abordados os materiais orgânicos usados no fabrico das células desenvolvidas assim como algumas das suas propriedades físicas e o papel que irão desempenhar na célula.

A caracterização típica das células é explicada no Capítulo 4, iniciando-se com as condições em que terá de ser feita até à descrição do processo em si, finalizando com o processo dos dados.

O Capítulo 5 será dedicado ao modo como o trabalho experimental foi efetuado com destaque para a estrutura pretendida para o dispositivo e para a deposição das camadas.

No Capítulo 6 apresentar-se-á os resultados obtidos que serão sujeitos a uma análise e discussão consoante os processos físicos já descritos nos capítulos anteriores.

Finalmente no Capítulo 7 serão tiradas conclusões do trabalho desenvolvido e analisadas perspectivas futuras no desenvolvimento deste tipo de tecnologia.

2. Células Solares

2.1. Inorgânicas

2.1.1. Junção P-N

As células solares convencionais como as de silício recorrem a uma configuração de dois semicondutores com diferentes condutividades. Estas condutividades são obtidas dopando o semicondutor com certos elementos, designadas de impurezas, cujos eletrões de valência podem ser excedentários relativamente ao semicondutor ou deficitários. No caso de apresentar eletrões excedentários (impureza dadora) é então formado um semicondutor do tipo-n, enquanto elementos com eletrões deficitários (impureza aceitadora) criam um semicondutor do tipo-p. O contacto entre estes dois semicondutores é que origina a junção p-n.

Devido às diferentes densidades de eletrões, existe difusão da região em excesso do tipo n para a região do tipo p e, de forma análoga, a difusão de buracos da região p para a região n. A difusão das cargas em sentidos opostos cria um campo elétrico por influência dos eletrões e buracos e que se opõe às respetivas direções de difusão através de uma corrente de deriva. Como resultado da formação de um campo elétrico, existe também um potencial elétrico designado de *built-in-potencial* e denotado como V_{bi} :

$$\text{Eq. (2.1)} \quad V_{bi} = \frac{K_b T}{q} \ln \left(\frac{N_A N_D}{n_i^2} \right)$$

Em que K_b é a constante de Boltzman, T a temperatura, q a carga elementar do eletrão, N_A e N_D as concentrações de aceitadores e dadores respetivamente e n_i a concentração intrínseca dos portadores.

Assim são obtidas 4 correntes que se irão anular quando a junção estiver em equilíbrio, ou seja, é criada uma zona onde não existe movimento de cargas designada de zona de depleção (W_0) dependente da permitividade elétrica (ϵ) (Fig. 2) [20]:

$$\text{Eq. (2.2)} \quad W_0 = \sqrt{\frac{2\epsilon}{q} \left(\frac{N_A + N_D}{N_A N_D} \right) V_{bi}}$$

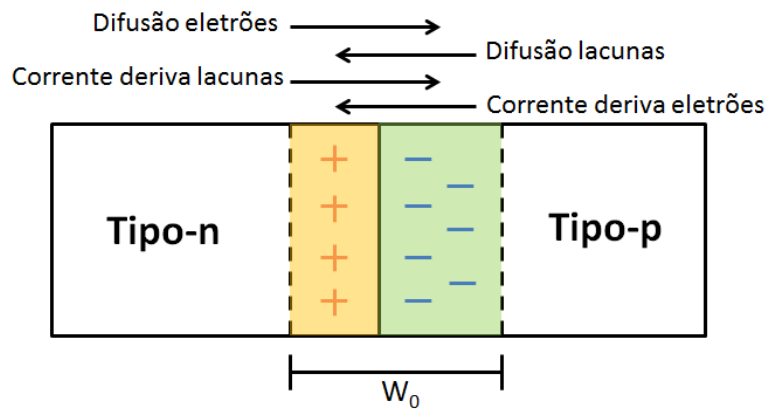


Fig. 2 – Junção p-n e correntes de equilíbrio de cargas (adaptado de [21]).

Com a aplicação de uma tensão externa aos terminais da junção, o equilíbrio é desfeito alterando as suas características elétricas. Quando o dispositivo é polarizado diretamente, ou seja, com tensão (V) positiva aplicada na região p, o potencial da barreira na região de depleção é diminuída de V_{bi} para $V_{bi}-V$, provocando a diminuição do campo elétrico interno, diminuindo assim a zona de depleção. Quando a tensão aplicada é maior que V_0 ($V > V_0$) a junção permite a condução de corrente. No caso da polarização inversa, com uma tensão (V) positiva aplicada na região n, o potencial da barreira aumenta de V_{bi} para $V_{bi}+V$, aumentando o campo elétrico interno assim como a região de depleção, não permitindo condução significativa de corrente. [21]

2.1.2. Efeito fotovoltaico

Quando iluminada é possível existir efeito fotovoltaico na junção p-n desde que a energia do fóton incidente no semicondutor seja superior à energia da banda proibida (*gap*) do semicondutor. O elétron ao receber essa energia passa da banda de valência para a banda de condução deixando uma lacuna na banda de valência formando assim um par elétron-lacuna ou excitão. No entanto o tempo em que estas cargas estão separadas é limitado e caso as cargas não sejam capturadas então estas recombinam voltando ao estado anterior. O campo elétrico da junção é o responsável pela captura e separação de cargas, sendo posteriormente conduzidas para os elétrodos do dispositivo gerando corrente elétrica para um circuito externo (Fig. 3). No caso de o excitão ser gerado fora da zona de depleção, então a probabilidade de recombinar é elevada pois não tem a mesma influência do campo elétrico da junção [21; 22], dependendo do livre percurso médio dos portadores.

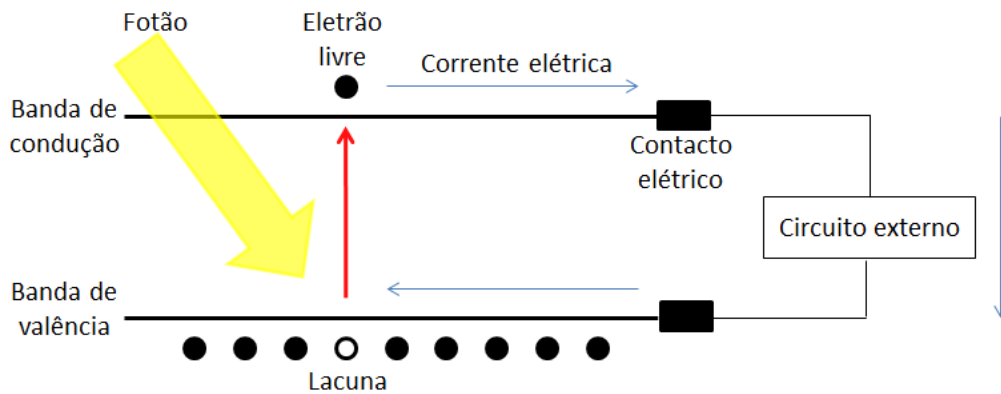


Fig. 3 – Esquema de excitação do elétron e efeito fotovoltaico (adaptado de [22]).

2.1.3. Junção Metal-semicondutor

Um metal ao entrar em contacto com um semicondutor poderá criar uma barreira que irá controlar a condução de corrente e a capacitância do dispositivo. Esta é formada devido à necessidade de existência de equilíbrio energético entre os dois materiais o que provoca o nivelamento do nível de Fermi entre ambos. Ora o nível de Fermi está relacionado com a energia dos eletrões do material e, como o metal e o semicondutor não apresentam o mesmo nível de Fermi, dá-se a passagem de eletrões do material com maior nível de Fermi para o de menor nível, tal como de forma análoga se verifica para a junção p-n na difusão. Esta passagem de eletrões provoca o “encurvamento” ou *bending* das bandas de valência e de condução na superfície da zona de contacto, sendo apenas significativo no semicondutor, pois o metal apresenta um grande número de eletrões livres, pelo que a sua densidade à superfície do contacto não é alterada ao contrário do semicondutor.

A energia necessária para retirar um elétron de um metal para o vácuo é designada de função de trabalho do metal (ϕ_m) que é equivalente à diferença de energias entre o nível de Fermi do metal e do nível de vácuo. De forma análoga obtemos a função de trabalho do semicondutor (ϕ_{sc}), sendo o nível de vácuo igual nos dois materiais quando isolados. Dependendo das funções de trabalho dos materiais e do tipo de dopantes do semicondutor, podem ser obtidas barreiras de Schottky ou contactos Ohmicos onde o comportamento do primeiro é similar a uma junção p-n e o do segundo do tipo resistência elétrica (Fig. 4 e Tab. 1).

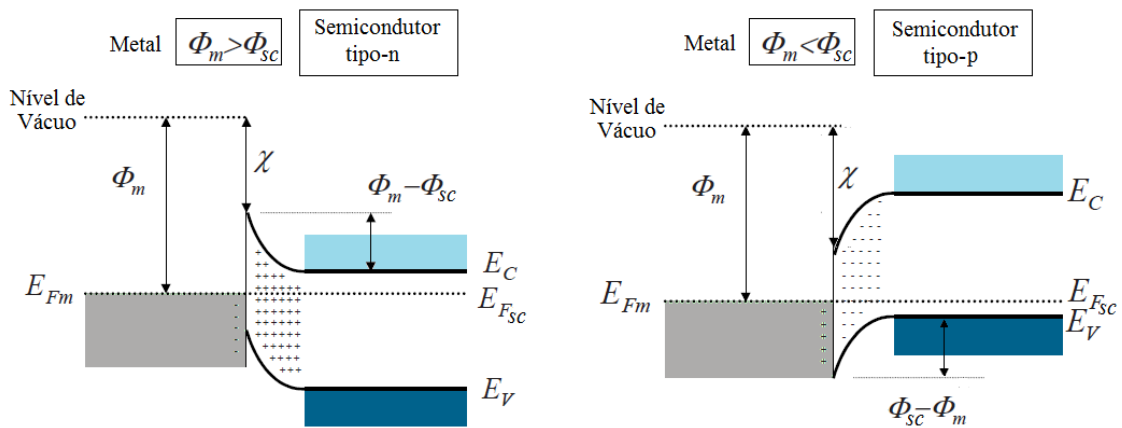


Fig. 4 – Barreiras Schottky formadas para semicondutores do tipo-n (esquerda) e semicondutores do tipo-p (direita) estando em contacto com metal (adaptado de [21]).

	Semicondutor	Junção
$\phi_m > \phi_{sc}$	Tipo-n	Schottky
$\phi_m < \phi_{sc}$	Tipo-p	Schottky
$\phi_m > \phi_{sc}$	Tipo-p	Ohmica
$\phi_m < \phi_{sc}$	Tipo-n	Ohmica

Tab. 1 – Combinações das quatro possíveis junções metal-semicondutor.

Quando aplicada tensão elétrica a um dispositivo metal-semicondutor com barreira Schottky, os processos elétricos que ocorrem são semelhantes aos verificados anteriormente para a junção p-n. No entanto, enquanto na junção p-n a corrente é devido a transportadores minoritários, na junção metal-semicondutor esta é devida a cargas maioritárias nos materiais. [20, 21]

2.2. Orgânicas

2.2.1. Bandas de Energia

Os polímeros orgânicos contêm, na sua estrutura molecular, ligações de carbono normalmente dispostas alternadamente entre simples e duplas designando-se de sistema conjugado (Fig. 5). Assim cada átomo de carbono irá efetuar três ligações com os seus vizinhos, resultando em três orbitais híbridas equivalentes sp^2 formando ligações σ . As ligações σ asseguram a rigidez estrutural do polímero e dão origem às bandas das orbitais σ -ligantes completamente cheias pelos eletrões sp^2 e σ -antiligante (σ^*) completamente vazias, separadas por uma larga banda proibida.

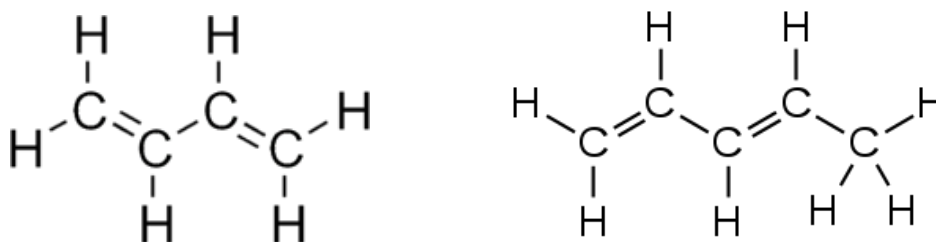


Fig. 5 – Representações de sistemas conjugados nas moléculas de Butadieno (esquerda) e Pentadieno (direita).

Dos quatro eletrões de valência do carbono sobra um sem hibridização, cuja orbita $2p_z$ se situa perpendicularmente ao plano trigonal das ligações σ . Estas orbitais $2p_z$ efetuam sobreposições laterais com outras orbitais $2p_z$ dos carbonos adjacentes da cadeia polimérica, formando o sistema π responsável pelas ligações duplas (Fig. 6a e 6b). Este pode ser descrito como uma nuvem de eletrões deslocalizados com densidade periódica alternada. Como consequência, existirá uma banda de orbitais π -ligante cujo mais alto nível é designado de HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e uma banda de orbitais π -antiligante, vazia de eletrões, cujo mais baixo nível é designado de LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). No entanto, como as ligações π são mais fracas do que as do tipo σ , a energia da banda proibida entre π -ligante e π -antiligante (π^*) é inferior situando-se tipicamente entre os 1,5 e 3 eV, sendo essencialmente absorvida ou emitida luz no visível (Fig. 6c). Este é de facto um dos problemas das baixas eficiências pois não existe absorção no infravermelho [23, 24, 25].

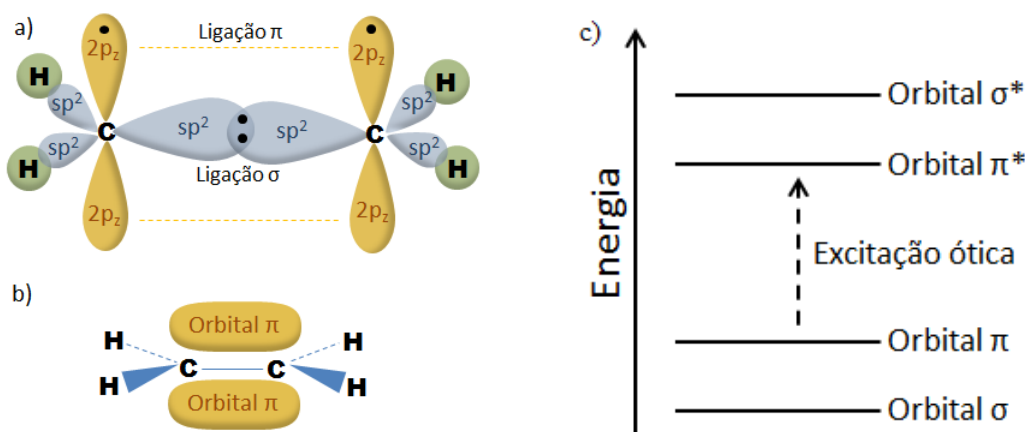


Fig. 6 – a) Representação das orbitais e ligações entre átomos do etileno. b) Formação das orbitais π devido à sobreposição das orbitais $2p_z$. c) Representação dos níveis de energia das bandas σ e π ligante e antiligante (adaptado de [25]).

2.2.2. Arquitetura Dador-Aceitador

Desde o começo do desenvolvimento das células solares de base orgânica que várias arquiteturas têm sido implementadas nos dispositivos fabricados. Inicialmente este tipos de células continham, entre os seus elétrodos, apenas uma camada orgânica designando-se homojunção. No entanto verificou-se que a eficiência destas células era baixa, muito devido à incapacidade de separar os excitões fotogerados, acabando por se difundir pela camada orgânica e recombinar, pois os comprimentos de difusão dos excitões são tipicamente de 1-10 nm. Estes

são muito menores que a espessura do dispositivo e a recombinação acaba por suceder caso a fotogeração não se encontre suficientemente perto dos contactos (Fig. 7a) [26, 27].

Esta desvantagem pode ser superada recorrendo a heterojunções, ou seja, ao uso de dois materiais na camada ativa com diferentes afinidades eletrónicas e potenciais de ionização. Recorre-se assim a um dador de eletrões (D) e a um aceitador de eletrões (A). Por norma o dador é um polímero semiconductor e o aceitador uma molécula como os fulerenos e, mais raramente, um polímero com esta capacidade [24, 26].

Na interface, os potenciais resultantes são fortes, favorecendo a dissociação dos excitões. O eletrão será capturado pelo material com maior afinidade eletrónica e a lacuna pelo de menor potencial de ionização.

Os primeiros dispositivos recorreram a bicamadas Dador-Aceitador (Fig. 7b), no entanto, melhores resultados podem ser obtidos recorrendo à arquitetura do tipo *Bulk*. Nesta arquitetura o dador e o aceitador estão difundidos entre si por toda a camada ativa. Isto facilita a dissociação dos excitões pois a interface de contacto entre os dois materiais é aumentada, havendo sempre uma grande proximidade da interface com a fotogeração, situando-se dentro do limite do comprimento de difusão dos excitões (Fig. 7c e 7d) [26, 27].

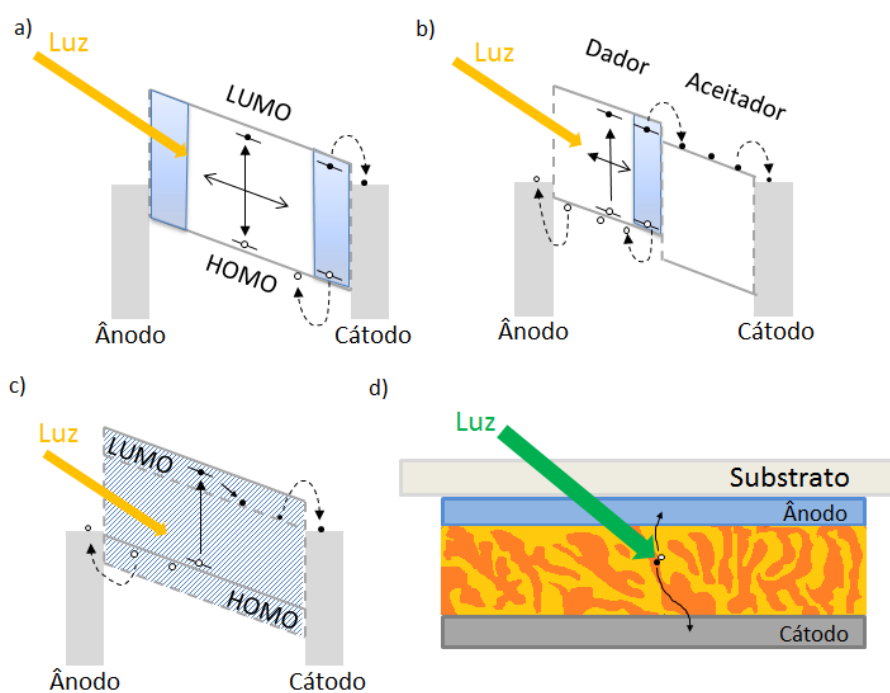


Fig. 7 – Representação esquemática das bandas de energia para a) estrutura de homojunção, b) heterojunção do tipo bicamada e c) heterojunção do tipo *bulk*. A azul as zonas mais prováveis de dissociação e captura eletrónica. Em d) esquema de um dispositivo *Bulk Heterojunction* (adaptado de [26,27]).

2.2.3. Geração de carga

A camada ativa de um dispositivo solar orgânico, quando iluminado, provoca a fotoexcitação gerando um excitão singleto. Estes são pares de eletrões e lacunas com spin oposto ligados por atração coulombiana. O decaimento dos excitões ocorre por processos radiativos e

não radiativos. Um destes processos não-radiativos é a transferência de carga, em que um elétron é transferido para a cadeia polimérica ou molécula vizinha. Este processo origina a formação de um par polarão. Os pares polarões são estados intermédios entre os excitões e cargas livres, sendo formadas por um polarão de carga negativa p^- e um de carga positiva p^+ em moléculas adjacentes, apresentando no entanto as características de recombinação e completa dissociação de quasi-partículas (Fig. 8). Estes também se podem mover entre cadeias desde que a distância dos polarões de carga não seja superior ao raio de Onsager, ou seja, maior do que a distância de captura coulombiana [23].

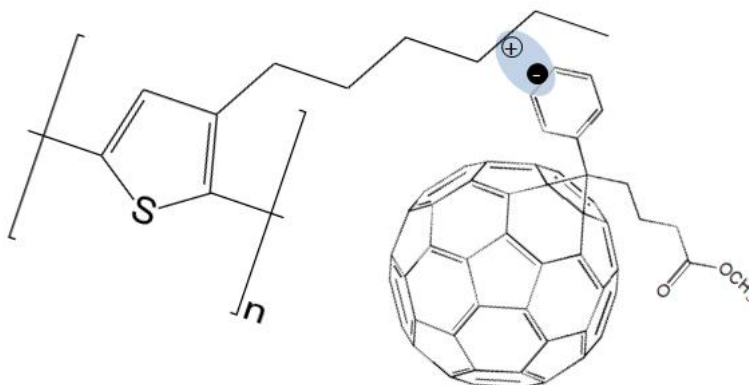


Fig. 8 – Representação esquemática de um par polarão com o elétron situado na estrutura do PCBM e a lacuna na estrutura do polímero P3HT.

Quando o processo para a formação de cargas livres é iniciado com a iluminação do dispositivo, este atravessa varias etapas até estar concluída a separação de cargas nos elétrodos, com eficiências (η) variadas de sucesso (Fig. 9):

a) - Inicialmente dá-se a absorção do fotão (η_A) gerando um par elétron-lacuna no material dador (D) devido à transição das bandas HOMO para LUMO. η_A irá depender do coeficiente de absorção ótica e da espessura do material dador.

b) - Formação do excitão com tempo de vida limitado. Este possui uma energia de ligação inferior ao gap dos níveis HOMO e LUMO.

c) - Difusão do excitão (η_{diff}) pelo material dador enquanto a recombinação não é efetuada. Quanto maiores recombinações se verificarem no material menor será η_{diff} .

d) - Com comprimentos de difusão suficientemente largos, o excitão irá encontrar a interface de contacto entre o dador (D) e o aceitador (A) promovendo a dissociação do excitão (η_{TC}) devido ao campo elétrico interno. A dissociação é efetuada pela transferência de carga do polímero para a molécula aceitadora, formando o par polarão e posteriormente dissociação em cargas livres.

e) - As cargas são transportadas pelos materiais orgânicos (η_{tr}) até aos contactos por processo intermolecular (*hopping*) sendo a mobilidade dependente da existência de barreiras (*trapps*).

f) - Finalmente dá-se a captura das cargas pelos elétrodos (η_{cc}) onde as seguintes condições de energia têm de se verificar $(E_F)_{cátodo} < (E_{LUMO})_{aceitador}$ e $(E_F)_{ánodo} > (E_{HOMO})_{dador}$.

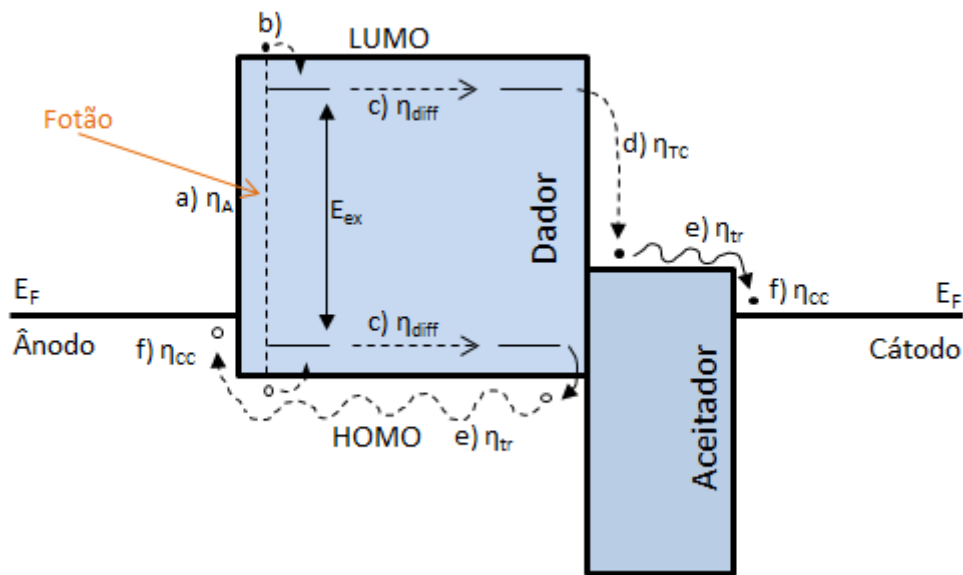


Fig. 9 – Mecanismo de geração de carga em materiais orgânicos numa estrutura de heterojunção com os passos e eficiências descritas no texto (adaptado de [24]).

A eficiência total do dispositivo (η_{total}) será assim dependente das várias eficiências de sucesso de cada um destes passos:

$$\text{Eq. (2.3)} \quad \eta_{total} = \eta_A \times \eta_{diff} \times \eta_{TC} \times \eta_{tr} \times \eta_{CC}$$

A interface entre os materiais orgânicos e os contactos metálicos são também importantes na separação de cargas devido ao potencial interno que estes provocam. Este é originado devido às diferentes funções de trabalho de ambos os contactos, sendo o seu valor dado por $\Delta W_{int} = W_{\hat{a}nodo} - W_{c\hat{a}todo}$ (Fig. 10). Todas as estruturas representadas anteriormente para as bandas de energia entre semicondutores e contactos recorrem ao modelo de Metal-Isolador-Metal (MIM) [24].

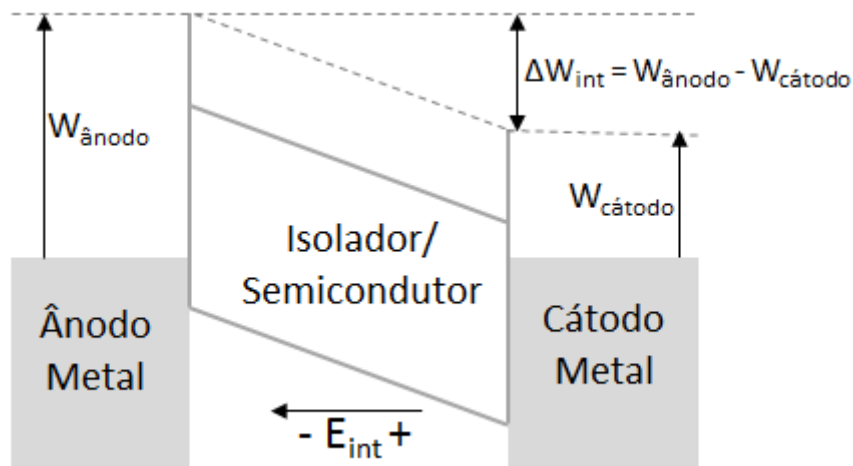


Fig. 10 – Modelo MIM representando as diferentes funções trabalho dos metais para a criação do potencial interno do dispositivo de semicondutores orgânico (adaptado de [24]).

2.2.4. Transporte de carga

O mecanismo de transporte de cargas em polímeros condutores é complexo quando comparado com os sistemas convencionais. De forma geral, vários aspetos contribuem para a influência da mobilidade de transporte tais como o comprimento de conjugação (extensão das orbitais deslocalizadas tipo π no polímero), interações intercadeias, densidade de cargas e grau de desordem. [23]

A desordem verificada nas cadeias poliméricas, assim como defeitos ou impurezas, resultam na sobreposição das orbitais deslocalizadas de forma não uniforme, havendo assim descontinuidade nas bandas, criando barreiras de potencial. O transporte tradicional pela banda de condução (LUMO) não é assim possível, no entanto esta ocorre recorrendo a condução do tipo *hopping*.

A condução do tipo *hopping* recorre à excitação térmica (fonões) para executar saltos discretos pela barreira de energia e pelo espaço, de um ponto A para um ponto B. A carga tanto pode saltar a barreira ou atravessar-la por efeito túnel, dependendo da forma da própria barreira, da separação dos pontos espaciais e da energia térmica disponível. No caso do salto da barreira, esta só é possível quando a ativação térmica tenha a mesma ou mais energia que a barreira a transpor (H). Para o transporte por efeito túnel, a distância espacial da barreira tem de ser suficientemente pequena para que a função de onda do eletrão a consiga penetrar até ao ponto espacial B, sendo assim apenas necessário uma ativação térmica por fonão com energia igual à diferença entre os níveis de energia do ponto B e A ($W = \Delta E_{AB}$) (Fig. 11) [24, 28].

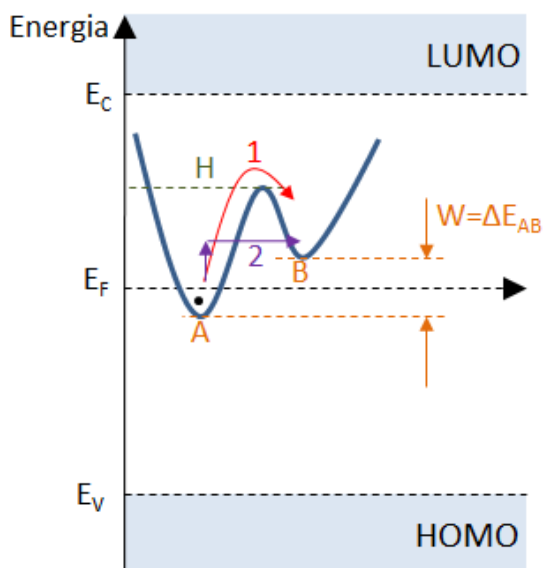


Fig. 11 – Representação da condução de cargas por *hopping* entre níveis localizados na ordem da energia de Fermi. Em 1 por salto da barreira e em 2 por efeito túnel (adaptado de [24]).

No caso da separação física da barreira ser demasiado elevada, estes pontos localizados podem ser designados de *trap* ou centro de recombinação dependendo das suas características. Estes distinguem-se caso a carga em retenção seja ou não libertada ao fim de um certo período de tempo. No caso do *trap*, o rácio de libertação da carga é maior do que a não libertação da mesma. Pelo contrário, no centro de retenção o rácio de cargas não libertadas é maior, levando à

respetiva recombinação. De notar que o mesmo estado localizado tanto pode exercer função como *trap* ou centro de retenção dependendo de condições externas.

Devido à existência destes estados localizados existem níveis intermédios de estados eletrónicos em que as mobilidades são baixas. De facto, a densidade de estados das bandas de HOMO e LUMO são bem representadas por uma distribuição gaussiana de orbitais moleculares individuais localizadas, sendo assim correto designar como banda de mobilidade proibida em vez de banda de energia proibida (Fig. 12) [25, 28].

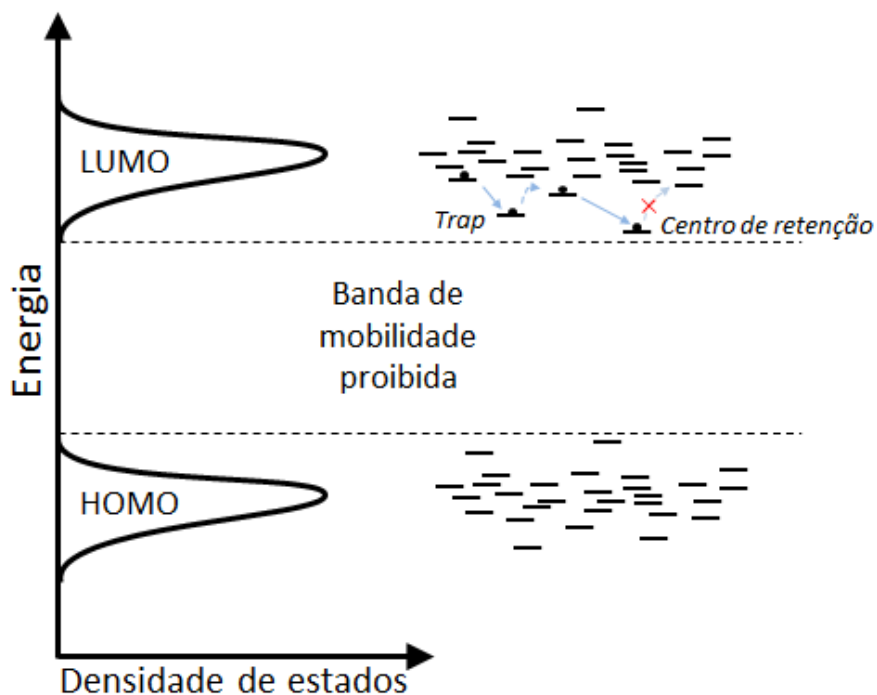


Fig. 12 – Representação da distribuição gaussiana dos níveis HOMO e LUMO num semicondutor orgânico e respetiva banda de mobilidade proibida. À direita passagem de um eletrão por um *trap* e centro de retenção (adaptado de [25,28]).

3. Materiais Orgânicos

3.1. PEDOT:PSS

O PEDOT:PSS é uma das camadas *buffer* mais usadas no ânodo de dispositivos orgânicos sendo formado por duas partes distintas: o PEDOT (Poly-(3,4-ethylenedioxythiophene)) e o PSS (poly(styrene-sulfonate)). O PEDOT por si só é um material insolúvel sendo dopado com PSS para aumentar a sua solubilidade e permitir a sua deposição em filmes finos (Fig. 13) [29].

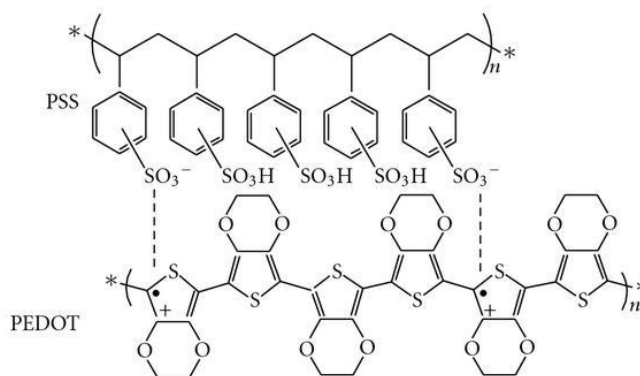


Fig. 13 – Representação da estrutura química do PEDOT:PSS.

A sua utilização como *buffer* do ânodo deve-se às suas vantajosas propriedades. O PEDOT:PSS em filme fino apresenta uma boa transparência, alta condutividade e, acima de tudo, melhora a rugosidade superficial do dispositivo quando depositado sobre o ânodo, geralmente de ITO. A rugosidade deste ânodo pode dificultar a deposição das camadas seguintes permitindo a existência de curto-circuitos devido à sua penetração pela camada ativa. No entanto a deposição de PEDOT:PSS suaviza a superfície para as camadas seguintes [29, 30]. A adição da camada de PEDOT:PSS permite também um melhor transporte de lacunas entre a camada ativa e o ânodo, servindo assim como injetor de lacunas [31]. Apesar das vantagens descritas, verifica-se que a interface ITO/PEDOT:PSS não é estável, havendo difusão de Índio no PEDOT:PSS, aumentando assim a velocidade de degradação do dispositivo. Isto pode ser explicado pela natureza ácida do PSS [32]. Investigações para o PEDOT:PSS atuar como ânodo estão a ser efetuadas com o objetivo de melhorar a sua condutividade, controlando o solvente e o tratamento térmico, sendo obtidos resultados promissores e evitando assim o uso de ITO como ânodo [33].

Foi usado o PEDOT:PSS da *H.C.Stark* com a referência Baytron P. VPAI4083 e possui um valor de PH entre 1.5 a 2.5 a 300 K.

3.2. P3HT

O P3HT (poly(3-hexylthiophene)) é um polímero semicondutor do tipo-p, ou seja, atua como um dador de eletrões num sistema de heterojunção. Para melhorar a eficiência de conversão de uma célula solar orgânica é importante o uso de polímeros com alta mobilidade, tendo o P3HT apresentado a maior mobilidade de lacunas reportada na literatura, com um valor de $0,1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$. Este também possui uma banda proibida entre os 1,9 – 2,0 eV (620-650 nm)

coincidente com a luz solar de maior intensidade [34]. A estrutura química e o espectro de absorção encontram-se representados na Fig. 14:

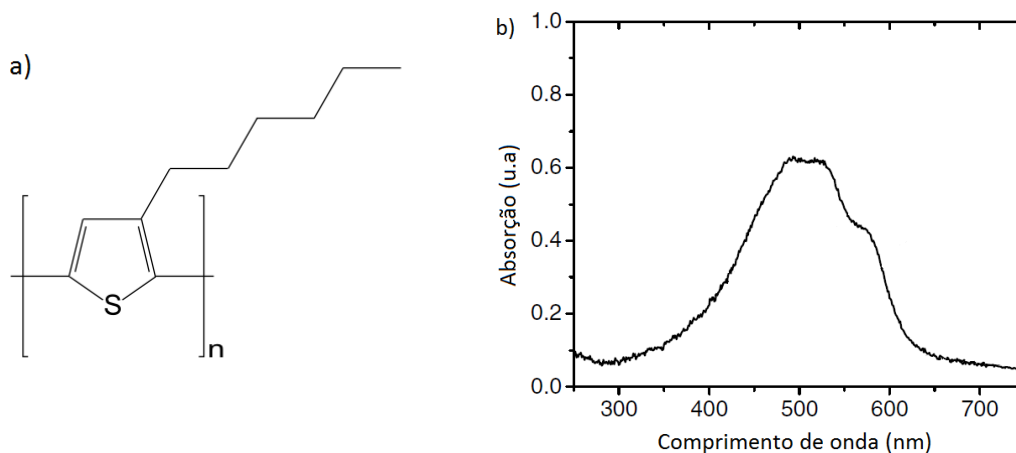


Fig. 14 – a) Representação da estrutura química do monômero do P3HT. b) Espectro de absorção de um filme puro de P3HT (adaptado de [34,35]).

As propriedades físicas dos polímeros (ópticas, dielétricas, térmicas e mecânicas) podem sofrer alterações dependendo da massa molecular do mesmo. A massa molecular é determinada pelo comprimento da cadeia polimérica sendo obtidos aumentos da mobilidade de cargas com o aumento da cadeia polimérica. [36]. No P3HT, para além da influência do comprimento das cadeias nas suas propriedades físicas, também se verifica que a configuração estrutural é um fator importante nas mesmas. O P3HT pode assumir configurações em que os seus monómeros se conectam em HT (Head-to-Tail) ou em HH (Head-to-Head), o que irá ser importante na forma da conformação dos filmes finos e correspondente propriedades (Fig. 15) [37].

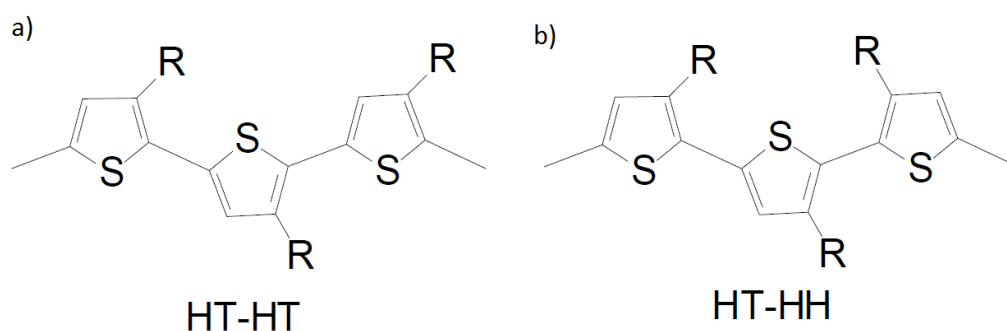


Fig. 15 – a) Representação de uma configuração Head-to-Tail e b) Head-to-Head no polímero de P3HT (adaptado de [35,37]).

Quando uma cadeia polimérica apresenta todos os seus monómeros orientados segundo HT então designa-se a esta estrutura como 100% regioregular. À medida que o grau de HT diminui e HH aumenta então a percentagem de regioregularidade do P3HT diminui. Na deposição de filmes por spin-coating foi verificado que a orientação das cadeias moleculares depende da massa molecular e da regioregularidade. Orientações de cadeias empilhadas perpendicularmente ao substrato são obtidas para regioregularidade maiores que 91% e pequenas massas moleculares. Já para baixas regioregularidades, inferiores a 81% e maior massa molecular, o empilhamento das cadeias tem orientação preferencialmente paralela ao substrato (Fig. 16) [37;38].

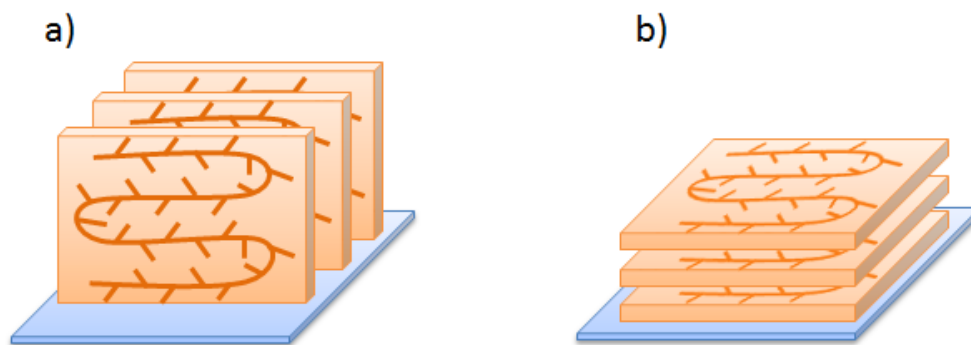


Fig. 16 – a) Cadeias empilhadas perpendicularmente e b) paralelamente ao substrato dependendo da sua morfologia (adaptado de [37,38]).

Todas estas propriedades descritas fazem do P3HT um ótimo polímero para a implementação em células solares orgânicas, mas também para emissores de luz (OLED) e transistor de filme fino, tendo por isso grande impacto nesta área.

O P3HT usado experimentalmente foi obtido da *American Dye Source, Inc.* com referência ADS306PT e 95-98% de regioregularidade.

3.3. PCBM

O PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester) é um fulereno derivado do C_{60} sendo solúvel e miscível com a maioria dos polímeros conjugados. Este desempenha o papel de aceitador de elétrons numa heterojunção tendo a mobilidade dos seus elétrons na ordem de $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ em filmes puros e registando mobilidades de $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ em blendas de P3HT:PCBM. Conjuntamente com uma banda proibida de $\approx 1,8 \text{ eV}$ (700 nm), onde também assume um papel de absorvedor de fótons no dispositivo, as anteriores características descritas fazem do PCBM um bom material para ser usado em conjunto com o polímero dador de elétrons. [39-41]. A estrutura química e respetivo espectro de absorção podem ser visualizados na Fig. 17:

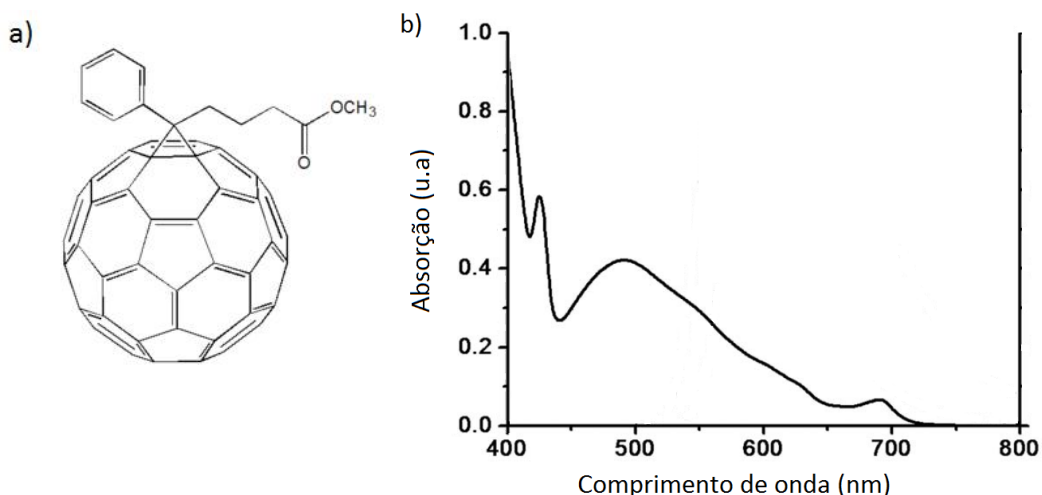


Fig. 17 – a) Representação da estrutura química do PCBM. b) Espectro de absorção de um filme puro de PCBM (adaptado de [39,40]).

O PCBM usado foi obtido da *American Dye Source, Inc.* com referencia ADS61FA.

4. Caracterização de dispositivos fotovoltaicos

4.1. Condições padrão

Na caracterização de qualquer célula fotovoltaica existe um padrão de condições físicas de teste que se efetuam com a finalidade de permitir uma melhor comparação entre diferentes dispositivos. Estas condições foram aprovadas pela organização internacional de *standards* (ISO) sob a norma ISO 9845-1 de 1992. A norma define a distribuição espectral da radiação solar incidente tendo por base o coeficiente de massa de ar (Air-Mass). Este está diretamente relacionado com o comprimento do percurso efetuado pela radiação solar (L) e a espessura da atmosfera (L_0) ou com ângulo de incidência da radiação solar na superfície terrestre (α):

$$\text{Eq. (4.1)} \quad AM = \frac{L}{L_0} = \frac{1}{\cos(\alpha)}$$

O Air-Mass (AM) de comparação especificado na norma é o AM 1.5 que corresponde a uma incidência de 48° relativamente à normal da superfície. No espectro de radiação da norma estão contempladas a absorção de certos compostos da atmosfera como o vapor de água (H_2O) e dióxido de carbono (CO_2) entre outros, sob condições de céu limpo, a uma temperatura de $25^\circ C$. A radiação integrada total é de 1000 W/m^2 . Para uma incidência normal fora da atmosfera obtém-se a designação do AM 0 e nas mesmas condições mas com atmosfera tem-se o AM 1, no entanto estes não são normalmente usados na caracterização. [30,42]

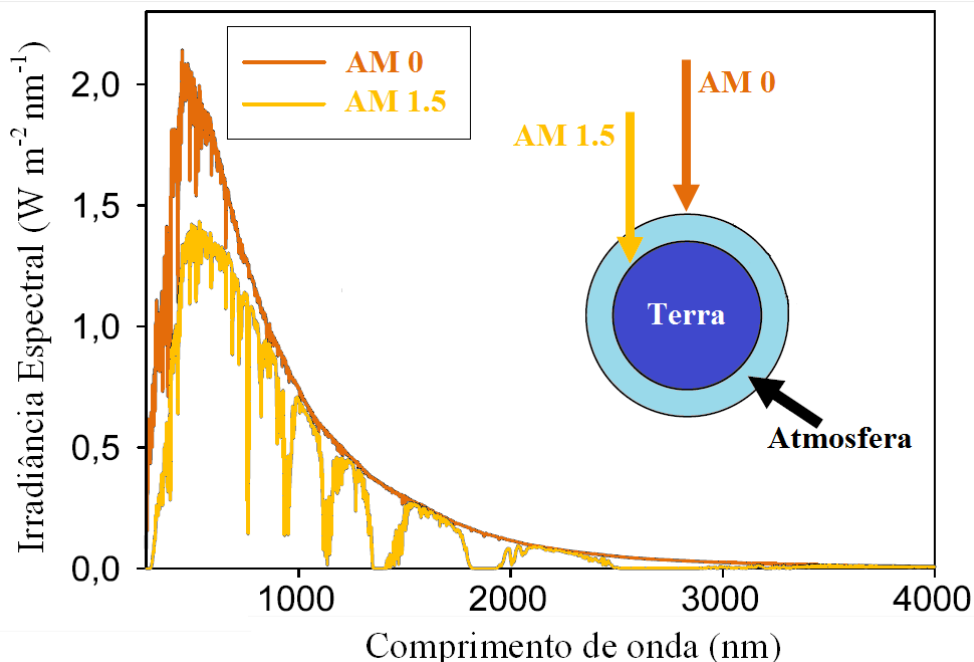


Fig. 18 – Espectro de radiação solar para AM 0 e AM 1.5 onde é observável o efeito da atmosfera (adaptado de [30]).

Como simulador solar foi usado laboratorialmente o modelo com referência 67005 da marca New Port.

4.2. Curva I-V

Ao ter as condições padrão de caracterização reunidas é assim possível obter a curva típica de corrente-tensão da qual são extraídos diferentes parâmetros, de acordo com o seu comportamento. São obtidos os valores de corrente de curto-circuito (I_{sc}), tensão em circuito aberto (V_{oc}), fator de forma (FF), potência máxima (P_{max}) com os seus respectivos valores de tensão (V_{max}) e corrente (I_{max}) correspondentes e por fim a sua eficiência (η) de conversão da radiação incidente. Estas curvas são obtidas tanto para quando existe iluminação do dispositivo, como quando não se encontra iluminado (*dark*):

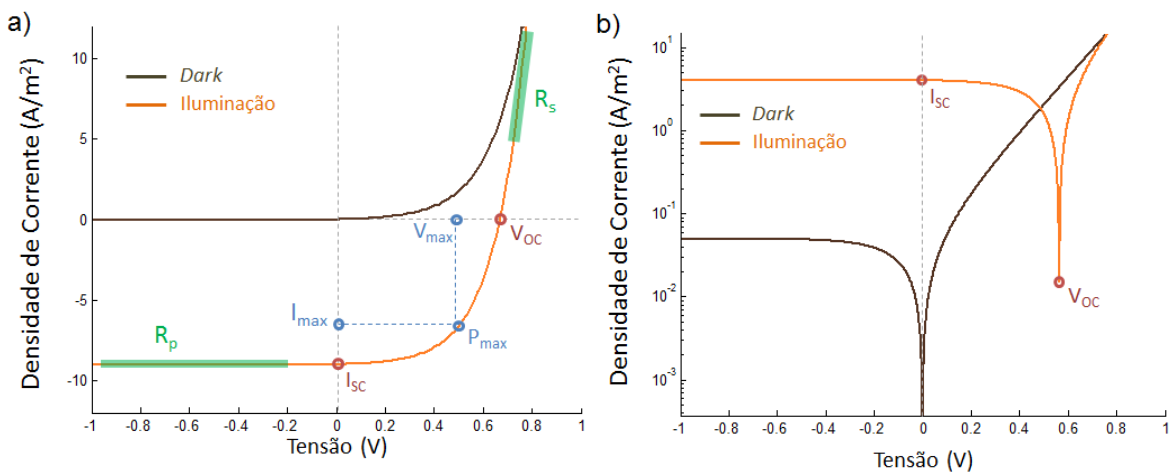


Fig. 19 – Identificação de pontos de interesse nas curvas típicas de corrente-tensão de um dispositivo fotovoltaico com iluminação e sem iluminação. Em a) representação linear e em b) representação em escala logarítmica na corrente.

A corrente de curto-circuito (I_{sc}) pode ser obtida no ponto em que a tensão aplicada ao dispositivo é nula. Para tensões inferiores a esse ponto temos uma zona da curva em que é possível estimar outro parâmetro, a resistência em paralelo (R_p), através do cálculo do inverso do seu declive, ou seja:

$$\text{Eq. (4.2)} \quad R_p \approx \left(\frac{I}{V} \right)_{V < 0}^{-1}$$

A tensão em circuito aberto (V_{oc}) verifica-se quando a tensão aplicada ao dispositivo é a mesma que a fornecida pelo dispositivo quando iluminado. Entre os pontos de tensão nula e V_{oc} temos o quadrante no qual o dispositivo fornece potência. Assim, outro parâmetro importante é a potência máxima (P_{max}) fornecida, que é o valor máximo obtido pelo produto da tensão com a corrente neste quadrante. Dividindo a P_{max} pela multiplicação de I_{sc} com V_{oc} obtém-se o fator de forma (FF) que permite avaliar a qualidade de forma do dispositivo fotovoltaico:

$$\text{Eq. (4.3)} \quad FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}}$$

A multiplicação de V_{oc} por I_{sc} no cálculo de FF é representativa do limite teórico de potência dada pelo dispositivo.

Para tensões superiores a V_{oc} é possível calcular a resistência em série do mesmo modo como verificado com a resistência em paralelo, ou seja através da inversa do declive:

$$\text{Eq. (4.4)} \quad R_s \approx \left(\frac{I}{V} \right)_{V > V_{oc}}^{-1}$$

A eficiência é calculada pelo quociente da potência máxima que o dispositivo fornece pela potência de luz incidente (P_{inc}) no mesmo:

$$\text{Eq. (4.5)} \quad \eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{V_{max} \times I_{max}}{P_{inc}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{inc}}$$

Como se verifica, diferentes polarizações nos elétrodos originam diferentes regimes de funcionamento do dispositivo. Com polarização negativa, a injeção de carga no dispositivo é limitada pelas barreiras energéticas de potencial interno, pelo que a corrente observada é baixa. Na injeção de cargas com polarização positiva, só existe transporte de cargas depois de compensada a tensão interna do dispositivo (V_{bi}) com o nivelamento dos níveis de Fermi dos elétrodos. A partir deste ponto o transporte de carga é regido pelo campo elétrico aplicado, havendo um aumento exponencial de corrente característico da retificação do díodo [43]. Uma boa representação destes regimes através de uma estrutura MIM pode ser observada na Fig. 20:

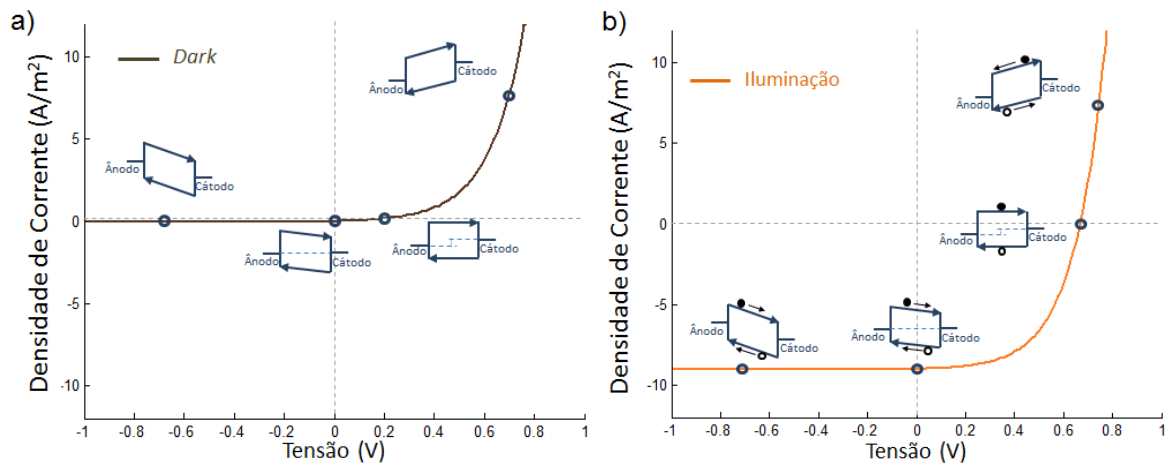


Fig. 20 – Representação através de uma estrutura MIM dos diferentes regimes de funcionamento de um dispositivo fotovoltaico tanto para quando a) não se encontra iluminado como quando a) está sob iluminação (adaptado de [43]).

A aquisição de dados foi obtida recorrendo a um medidor de tensão e corrente da marca Keithley, modelo 2410 com ligação a um computador para gravação de dados.

4.3. Circuito Equivalente

O comportamento das curvas de corrente-tensão dos semicondutores orgânicos podem ser descritos pelas equações dos semicondutores inorgânicos, apesar dos processos de geração e transporte de carga serem diferentes, mas que permitem um bom ajuste aos pontos experimentais.

A equação característica do comportamento corrente-tensão de uma célula ideal provém da equação do díodo não iluminado:

$$\text{Eq. (4.6)} \quad I(V) = I_{sat} \left(\exp\left(\frac{qV}{nK_b T}\right) - 1 \right)$$

Onde I_{sat} é a corrente de saturação do díodo, n o fator de idealidade, q a carga do eletrão, K_b a constante de Boltzman e T a temperatura de operação. Quando iluminada a célula solar irá contribuir com uma fotocorrente ($-I_{ph}$) que é adicionada à equação da célula não iluminada:

$$\text{Eq. (4.7)} \quad I(V) = I_{sat} \left(\exp\left(\frac{qV}{nK_b T}\right) - 1 \right) - I_{ph}$$

O circuito elétrico representativo da equação 4.7 contém um fonte de corrente em paralelo com o díodo ideal (Fig. 21 a), no entanto as perdas existentes numa célula real não estão contempladas. Para uma melhor aproximação, são introduzidas uma resistência em série e outra em paralelo (Fig. 21 b). A resistência em série é representativa da própria resistência elétrica de todo o dispositivo, sendo idealmente o mais baixo possível. A resistência em paralelo é representativa das correntes de fuga que possam existir, de defeitos moleculares ou recombinações de cargas. Idealmente é o mais elevada possível.

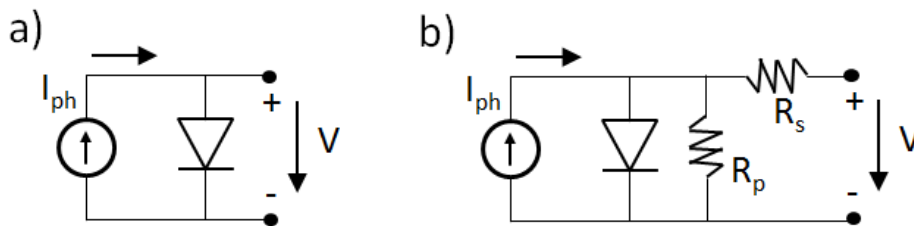


Fig. 21 – a) Circuito representativo de uma célula solar ideal. b) Circuito representativo de uma célula solar real.

Com a inclusão das resistências a equação da célula passa assim para:

$$\text{Eq. (4.8)} \quad I(V) = -I_{ph} + I_{sat} \left(\exp\left(\frac{qV}{nK_b T}\right) - 1 \right) + \frac{V - IR_s}{R_p}$$

O cálculo da estimativa dos valores de R_s e R_p já foi referido em 4.2, no entanto este só é possível porque para os diferentes regimes ($V < 0$ e $V > V_{oc}$) as correntes que passam por R_s e R_p ora são dominantes para um ora para outro.

De notar que os valores de R_s e R_p irão ter muita influência no comportamento das curvas I-V, nomeadamente nos valores de FF, de V_{oc} e I_{sc} (Fig. 22) [42, 43].

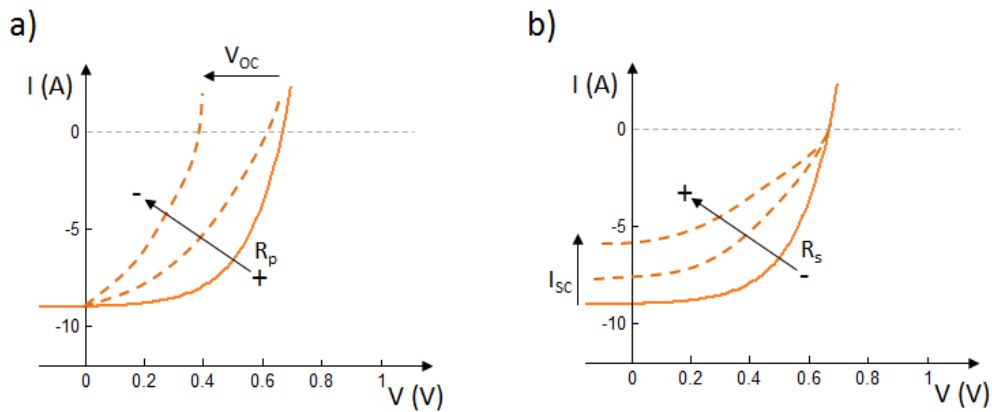


Fig. 22 – Efeito produzido nas curvas corrente-tensão devido ao aumento e diminuição das a) resistência em paralelo (R_p) e b) resistência em série (R_s) (adaptado de [43]).

4.4. Simulação e ajuste

Os métodos convencionais de ajuste de um modelo matemático a pontos experimentais são normalmente usados no caso de expressões em que uma variável pode ser resolvida totalmente em função da outra. Ora isto não se verifica para a equação 4.8 do modelo da célula solar, em que a função da corrente depende da tensão e de si própria, o que aumenta a complexidade e dificulta a extração dos parâmetros do modelo. No entanto demonstrou-se por A. Jain *et al.* [44] que é possível obter uma expressão analítica explícita para a corrente em função da tensão recorrendo à ajuda da função Lambert W. Mais tarde, Ortiz-Conde *et al.* [45] aplicou a função obtida para extrair os parâmetros de célula solar, demonstrando a sua viabilidade. Considerando os cálculos e suposições descritos em [44-46], obtém-se assim a equação do modelo da célula solar apenas dependente dos parâmetros de n , R_s e R_p :

Eq. (4.9)

$$I(V) = \frac{nK_bT}{qR_s} \text{lambertw} \left[\frac{qR_s}{nK_bT} \left(I_{sc} - \frac{V_{oc}}{R_s + R_p} \right) \exp \left(-\frac{qV_{oc}}{nK_bT} \right) \exp \left(\frac{q}{nK_bT} \left(R_s I_{sc} + \frac{R_p V}{R_p + R_s} \right) \right) \right] + \frac{V}{R_s} - I_{sc} - \frac{R_p V}{R_s(R_p + R_s)}$$

Os valores de I_{sat} e I_{ph} podem ser posteriormente calculados, depois de obtidos n , R_s e R_p , pelas relações:

Eq. (4.10)
$$I_{sat} = \left(I_{sc} + \frac{R_s I_{sc} - V_{oc}}{R_p} \right) \exp \left(-\frac{qV_{oc}}{nK_bT} \right)$$

Eq. (4.11)
$$I_{ph} = I_{sc} + \frac{R_s I_{sc}}{R_p} - I_{sat}$$

Para a extração dos parâmetros de n , R_s e R_p é efetuada a modelação em Matlab® partindo dos pontos experimentais obtidos pelas curvas I-V e recorrendo ao algoritmo de busca padrão (*pattern search*) para ajuste aos pontos.

Inicialmente são necessárias estimativas para os valores de R_s , R_p e n . Estes valores são o ponto base (B_p) de iniciação do algoritmo. Este efetua a chamada rotina exploratória calculando inicialmente o erro do ponto base em relação aos pontos experimentais:

$$\text{Eq. (4.12)} \quad \text{erro} = \sum_i^N (\text{Experimental}_i - \text{Simulado}_i)^2$$

O objetivo do algoritmo é minimizar o erro para um melhor ajuste aos pontos experimentais, com a variação dos parâmetros. Para tal a rotina exploratória irá adicionar e subtrair ao ponto base um fator de controlo Δ tal que um novo ponto base em consideração (B_p^*) seja:

$$\text{Eq. (4.13)} \quad B_p^* = B_p \pm \Delta B_p$$

Neste caso como se pretende calcular 3 parâmetros (R_s , R_p e n) então irão existir 6 dimensões para o ponto base (uma positiva e uma negativa para cada parâmetro) que, ao ser aplicado no modelo, será posteriormente calculado o respetivo erro para cada uma. O menor valor de erro irá ser comparado ao erro do ponto base original. No caso do erro ser menor que o original, então este será o ponto base que irá ser inicializado na próxima iteração. Caso o erro seja maior do que o verificado no ponto base então nada acontece e o fator Δ de controlo é reduzido na próxima iteração.

Para acelerar o processo é usada uma segunda rotina (movimento padrão) que movimenta o novo ponto base, calculado na rotina anterior, na mesma direção verificada anteriormente, que ao ser comparado com o erro do ponto base, será ou não aceite como novo ponto base, caso o erro seja ou não menor. O processo finaliza quando existe convergência no erro [47].

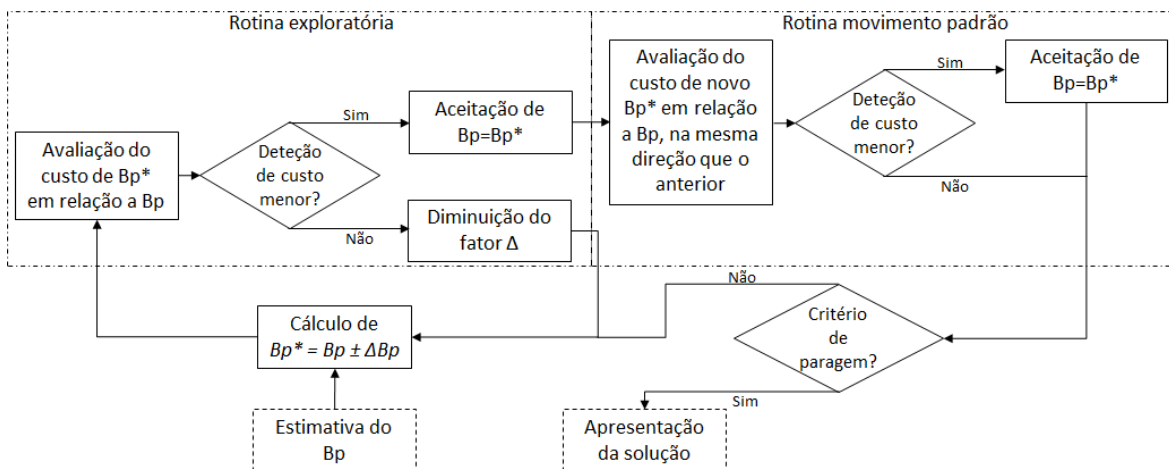


Fig. 23 – Diagrama dos processos decorridos no algoritmo de busca padrão desde o início, com a estimativa de B_p , até à solução final com passagem pela rotina exploratória e de movimento padrão.

4.5. Tempo de vida

A aferição do tempo de vida do dispositivo permite determinar a rapidez com que os processos de degradação estão a atuar sobre o mesmo e com isso estimar a sua durabilidade. Este é efetuado com a medição da corrente ao longo do tempo, com incidência de luz no dispositivo e a operar a tensão nula.

Às curvas obtidas serão ajustadas o seguinte modelo:

$$\text{Eq. (4.14)} \quad J_{sc} = J_{sc0} \times \exp(-t / \tau)$$

Onde J_{sc0} é a densidade de corrente no instante inicial ($t=0$), t é o tempo decorrido e τ o tempo de vida (valor em que J_{sc} se reduz a $1/e$ do valor inicial)

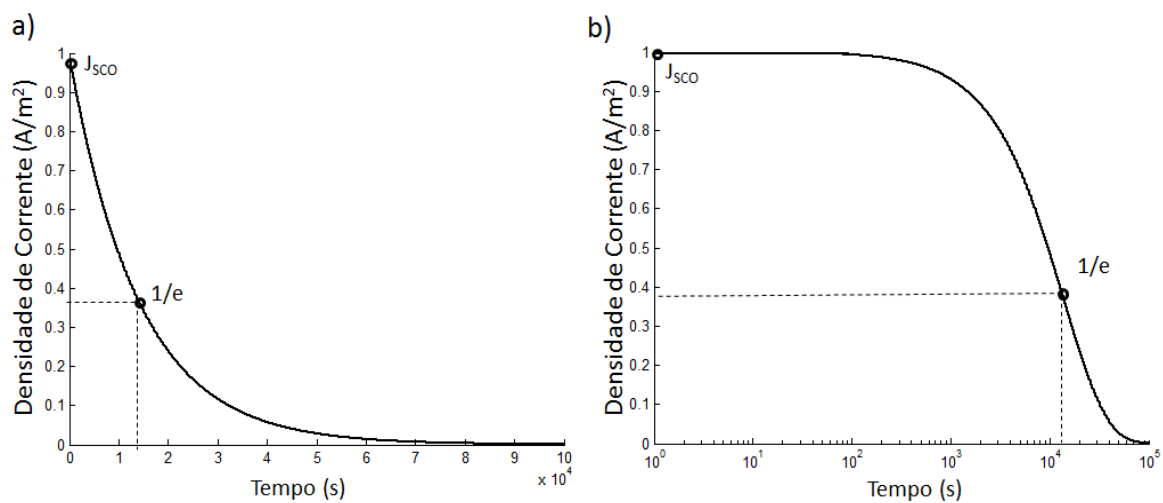


Fig. 24 – Curva característica do tempo de vida de uma célula solar com a representação do ponto no instante inicial J_{sc0} e a posição em que a densidade de corrente diminui para um valor $1/e$ do seu valor inicial relativo ao tempo de vida. Em a) escala linear e em b) escala logarítmica no tempo.

5. Trabalho experimental

5.1. Estrutura do dispositivo

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos são fabricados tendo como base um substrato de vidro, sendo no entanto possível usar um substrato flexível como o PET (Politereftalato de etileno) no seu lugar. O substrato de vidro possui as dimensões de 4x3 cm e vem de fábrica (Delta Technologies, Ltd) com uma camada de ITO já depositada. Este substrato irá conter 4 células diferenciadas com as dimensões de 5x5 mm contendo, por ordem de deposição, ITO, PEDOT:PSS, P3HT:PCBM e alumínio (Fig. 25). A estrutura de 4 células permite acautelar a possível falha de deposição de alguns materiais numa região específica do dispositivo, sendo assim possível obter resultados mesuráveis noutra célula não afetada.

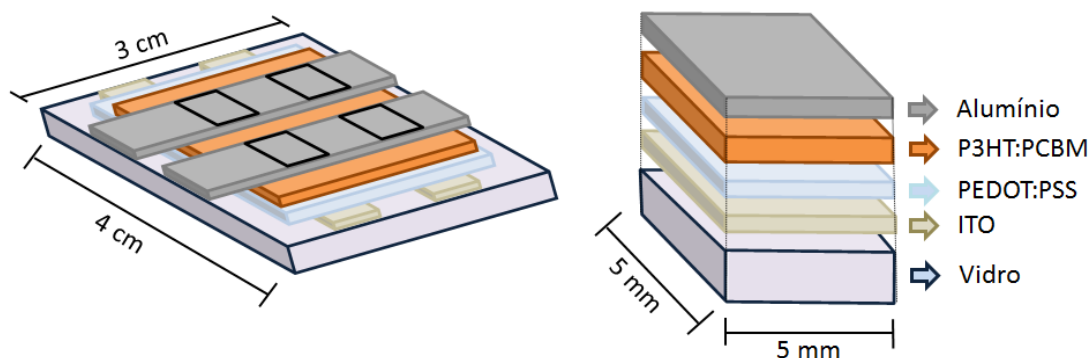


Fig. 25 – Esquema da estrutura dos dispositivos fabricados e respetivas camadas que compõem a camada ativa.

O diagrama de energia esperado de uma célula solar constituído por estes materiais está representado na Fig. 26.

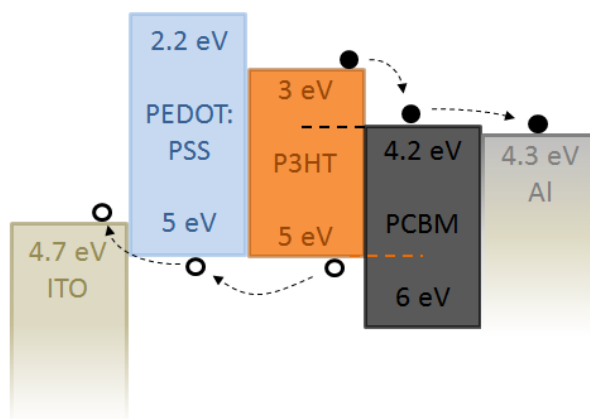


Fig. 26 – Diagrama dos níveis de energia esperados para as diversas camadas que compõem a célula solar fabricada.

5.2. Preparação e deposição

O substrato de vidro apresenta o ITO depositado, de fábrica, em toda a sua extensão, no entanto pretende-se que este apresente apenas duas pistas de 5 mm espaçadas entre si e com um corte a meio, para assim ser possível obter as 4 células diferenciadas. A remoção do ITO na zona não pretendida é efetuada através de um ataque químico com ácido ao substrato previamente protegido com uma máscara nas zonas das pistas. Em seguida é necessário proceder à limpeza cuidada do substrato para a remoção de impurezas, gordura e resíduos orgânicos através de limpeza com detergente, acetona, isopropanol e água destilada em ambiente de ultrassons. Após a secagem, o dispositivo está pronto para a deposição do PEDOT:PSS por spin-coating com velocidades e tempos de rotação previamente definidos onde se obtém espessuras entre 70-90 nm conforme trabalhos anteriores do nosso grupo o demonstram [48]. O solvente (H_2O) é evaporado numa estufa a $100^\circ C$ durante 10 minutos. Depois de arrefecido, segue-se a deposição da camada ativa de P3HT:PCBM também por spin-coating obtendo-se espessuras entre os 130-170 nm. A evaporação do solvente (clorofórmio) na estufa efetuou-se durante 1 hora a temperaturas inferiores a $60^\circ C$. Para finalizar o dispositivo, as pistas de alumínio são depositadas por evaporação térmica em alto vácuo (Fig. 27). São assim obtidas 4 células com área ativa de 25 mm^2 .

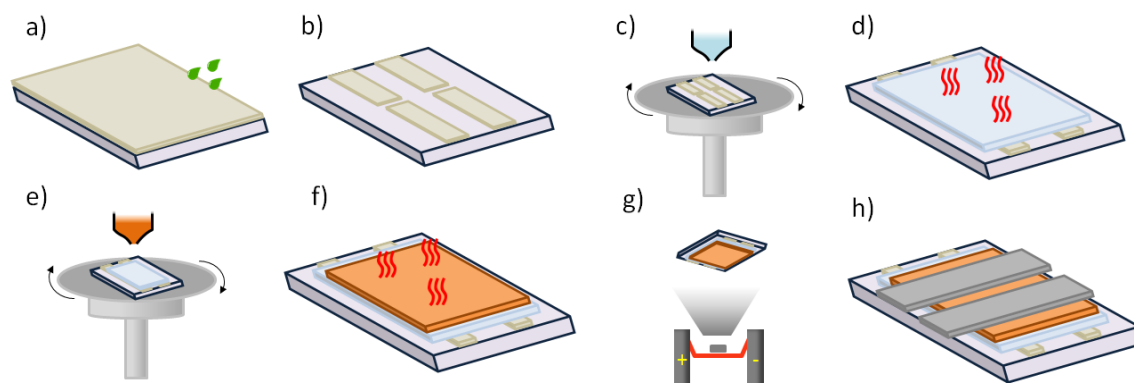


Fig. 27 – Processo do fabrico dos dispositivos. Este começa com o a) ataque químico com ácido ao ITO para definição das pistas em b). Segue-se a c) deposição por spin-coating do PEDOT:PSS e d) respetiva evaporação do solvente durante 10 min. a $100^\circ C$. Em seguida e) deposição da camada ativa e f) evaporação do solvente durante 1 h a $60^\circ C$. Por fim efetua-se a g) evaporação térmica do alumínio obtendo-se h) o dispositivo concluído.

6. Resultados e discussão

A caracterização das células solares fabricadas foi efetuada ao encontro do objetivo do trabalho, o de estudar e compreender a melhor razão de massas entre o polímero de P3HT e a nanoestrutura de PCBM e posterior tratamento térmico aplicado ao dispositivo. Numa primeira fase foram fabricados e caracterizados dispositivos para as razões de massa entre polímero e nanoestrutura respetivamente de: 0,6:1; 0,8:1; 1:1; 1,2:1 e 1,4:1. A análise das curvas I-V é efetuada individualmente para cada razão de mistura, sendo que para cada dispositivo fabricado contendo 4 células distintas, apenas é apresentado resultados da célula que obteve melhor desempenho. Todas as células, dentro do mesmo grupo foram preparadas nas mesmas condições ambientais.

Numa segunda fase será feita uma análise ao tempo de vida de cada uma das razões de massa e compreender a existência, ou não, de alguma relação entre o desempenho do dispositivo e velocidade de degradação.

Em seguida é efetuada a caracterização e análise dos dispositivos em que foi aplicado um tratamento térmico posterior ao fabrico do mesmo. Esta iniciar-se-á com a apresentação dos resultados de duas células de dois dispositivos distintos, ainda sem tratamento térmico para posterior comparação. Depois serão apresentados os resultados dos mesmos dispositivos sujeitos a um tratamento de 150°C durante 30 minutos e finalmente a 160°C durante os mesmos 30 minutos. Mais uma vez os resultados apresentados correspondem às células cujos desempenhos foram os melhores.

6.1. Razões de massa

6.1.1. Curvas I-V

6.1.1.1. P3HT:PCBM (0,6:1)

O dispositivo criado com a camada ativa contendo uma razão de massa entre P3HT e PCBM de 0,6:1 obtiveram as seguintes curvas de densidade de corrente – tensão com a respetiva simulação:

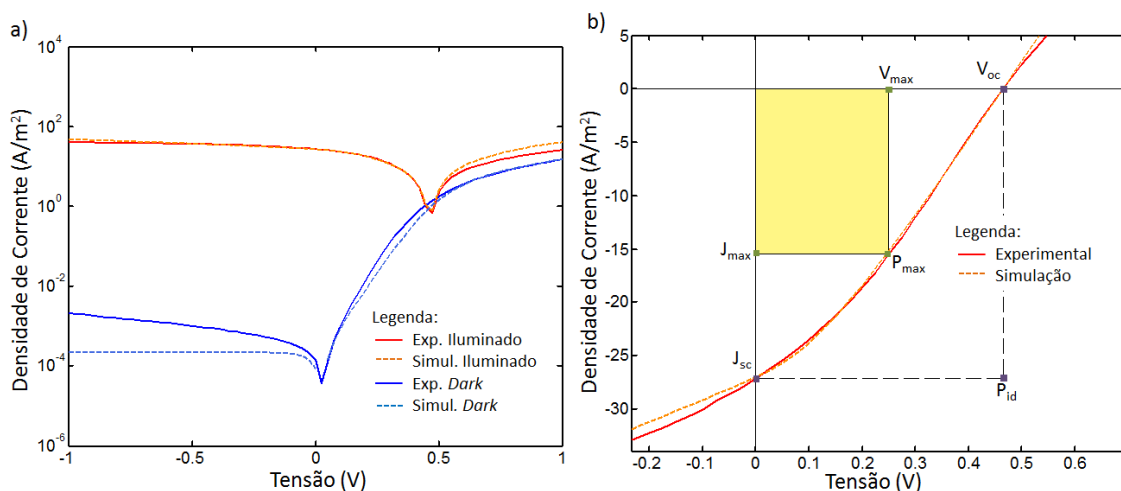


Fig. 28 – a) Curvas J-V experimentais e simuladas para iluminado e *Dark* com a razão de massas de 0,6:1, b) Quadrante da curva J-V correspondente ao fornecimento de potência da célula solar com sinalização dos parâmetros importantes.

Na figura 28 a) está representado o comportamento da célula tanto em condições de iluminação como em condições sem iluminação ou *dark*. Nesta está também representado as curvas simuladas computacionalmente segundo o modelo apresentado em 4.9. A boa sobreposição destas curvas em relação aos pontos experimentais é indicativo da validação do modelo para este tipo de células. Na parte b) da figura 28 temos representado em maior pormenor o quadrante da curva correspondente ao fornecimento de potência da célula a um circuito externo quando iluminada e de onde se encontram os parâmetros mais importantes da caracterização. Estes pontos foram extrapolados e são apresentados na seguinte tabela em conjunto com os parâmetros da simulação:

Extrapolado /Medido		Simulado		
V_{oc} (V)	0.46		Luz	<i>Dark</i>
J_{sc} (A/m ²)	-27.13	Erro	1.12×10^{-8}	8.59×10^{-10}
P_{id} (W)	3.15×10^{-4}	n	0.951	1.92
V_{max} (V)	0.25	J_{sat} (A/m ²)	-1.33×10^{-7}	-1.33×10^{-4}
J_{max} (A/m ²)	-15.55	J_{ph} (A/m ²)	-36.52	-8.78×10^{-5}
P_{max} (W)	9.15×10^{-5}	R_p (Ω)	1457	4.87×10^{20}
R_p (Ω)	Luz	6902	R_s (Ω)	504
	<i>Dark</i>	7.634×10^6		1142
R_s (Ω)	Luz	883		
	<i>Dark</i>	994		
FF (%)	30.84			
η (%)	0.39			

Tab. 2 – Parâmetros extrapolados e simulados obtidos das curvas J-V para a razão de massa 0,6:1.

Os valores de V_{oc} e J_{sc} obtidos para esta célula são respetivamente de 0,46 V e -27,13 A/m² o que daria uma potência de extração ideal de 315 μW, no entanto a potência máxima extraída é de apenas 91,5 μW o que perfaz um fator de forma de 30,8 %. Para esta potência máxima temos uma tensão correspondente a 0,25 V e uma densidade de corrente de -15,55 A/m². Para a obtenção de um melhor fator de forma seria necessário que o valor obtido para as resistências fosse o mais perto do ideal, ou seja, uma resistência em serie mais baixa mas, principalmente, uma resistência em paralelo maior. Ora isto só é possível obter com o controlo da morfologia do dispositivo, ou seja, está diretamente relacionado com o método e eficácia de deposição das camadas e orientação dos polímeros. Assim a eficiência obtida para esta razão de massas é de 0,39 % sob condições AM 1.5.

Relativamente à simulação computacional dos dados, apesar de graficamente parecer existir um pior ajuste à curva *dark* do que à curva iluminada, ou seja, a obtenção de um erro maior, isto não acontece ($1,11 \times 10^{-8}$ para iluminado e $8,54 \times 10^{-10}$ para *dark*), pelo facto do eixo das ordenadas estar em escala logarítmica. O parâmetro n situou-se perto de 1 (o valor ideal) no caso de iluminação e de 2 no *dark*, mais afastado do valor ideal. Relativamente às resistências foram obtidos valores próximos ao extrapolado em R_s . R_p é relativamente baixo no caso iluminado, mas muito mais alto no caso *dark*, encontrando-se assim uma das fontes de erro na simulação em relação aos pontos experimentais.

6.1.1.2. P3HT:PCBM (0,8:1)

A segunda razão de massas a ser usada na construção do dispositivo foi a de 0,8:1 entre P3HT e PCBM. As respectivas curvas J-V e simulações podem ser observadas na Fig. 29.

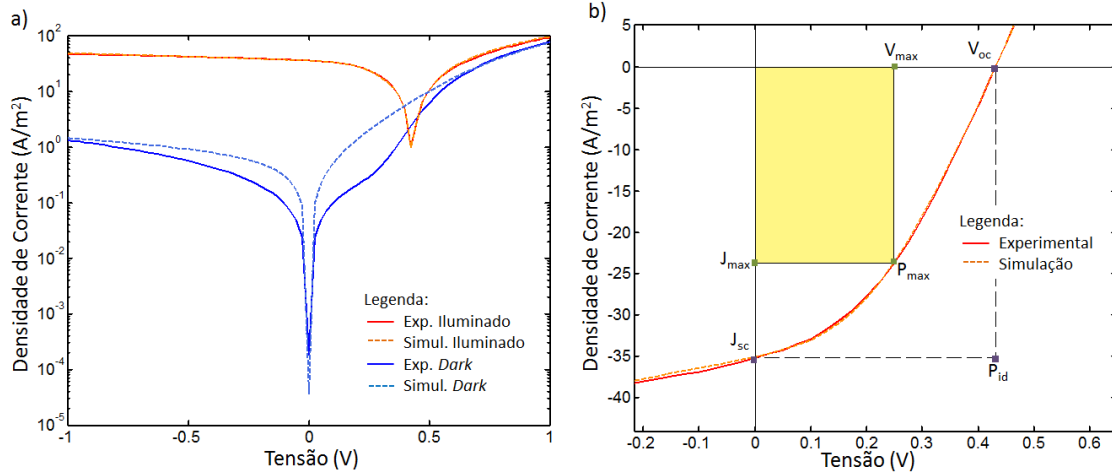


Fig. 29 – a) Curvas J-V experimentais e simuladas para iluminado e *Dark* com a razão de massas de 0,8:1, b) Quadrante da curva J-V correspondente ao fornecimento de potência da célula solar com sinalização dos parâmetros importantes.

Mais uma vez é observável uma boa sobreposição das curvas simuladas sobre os pontos experimentais obtidos. Os dados mais relevantes obtidos das curvas podem-se observar na Tab. 3.

Extrapolado /Medido			Simulado		
V _{oc} (V)	0.431			Luz	Dark
J _{sc} (A/m ²)	-35.247		Erro	1.78x10 ⁻⁹	2.12x10 ⁻⁷
P _{id} (W)	3.80x10 ⁻⁴		n	1.77	5.69
V _{max} (V)	0.25		J _{sat} (A/m ²)	-2.49x10 ⁻³	-0.40
J _{max} (A/m ²)	-23.830		J _{ph} (A/m ²)	-37.74	-3.78x10 ⁻⁵
P _{max} (W)	1.49x10 ⁻⁴		R _p (Ω)	2979	38741
R _p (Ω)	Luz	4076	R _s (Ω)	210	
	Dark	22964		128	
R _s (Ω)	Luz	200			
	Dark	182			
FF (%)	39.174				
η (%)	0.596				

Tab. 3 – Parâmetros obtidos e simulados obtidos das curvas J-V para a razão de massa 0,8:1.

Apesar de ser obtido um V_{oc} de 0,43 V, um pouco mais baixo do que na razão de 0,6:1 (0,46 V), o J_{sc} de -35,25 A/m² foi consideravelmente maior (-27.13 A/m² para 0,6:1) o que traduz numa potência útil ideal de 380 μW. Verifica-se portanto que esta razão de massas possui a capacidade de criar uma maior corrente sem comprometer o valor da tensão. A potência máxima possível de extrair desta célula é, no entanto, de 149 μW obtidos graças à tensão de 0,25 V, a mesma que em 0,6:1, e densidade de corrente de -23,83 A/m², maior que os -15.55 A/m² de 0,6:1. Isto perfaz que o fator de forma desta célula seja 39,17 % quase 10 pontos percentuais maior que em 0,6:1. Este ganho pode ser explicado pela conjugação do aumento de densidade de corrente

com uma menor resistência em série (200Ω) desta razão de massas, em comparação a 0,6:1, apesar de R_p também diminuir (4076Ω nesta razão), não sendo no entanto significativo comparado com os outros dois fatores. Com esta razão de massas é assim obtida uma eficiência de cerca 0,60 %.

A simulação obtida é satisfatória com valores de erro esperados, mas com um valor do parâmetro n para *dark* elevado e afastado do ideal (valor 1). As resistências obtidas na simulação estão muito próximas das extrapoladas.

6.1.1.3. P3HT:PCBM (1:1)

A razão de massas entre P3HT:PCBM de 1:1 é a que inicialmente gerava mais expectativa, pois a maioria da literatura observada recorre a esta razão de massa no fabrico dos seus dispositivos [26,49-53]. A Fig. 30 mostra as curvas J-V obtidas assim como os pontos mais relevantes.

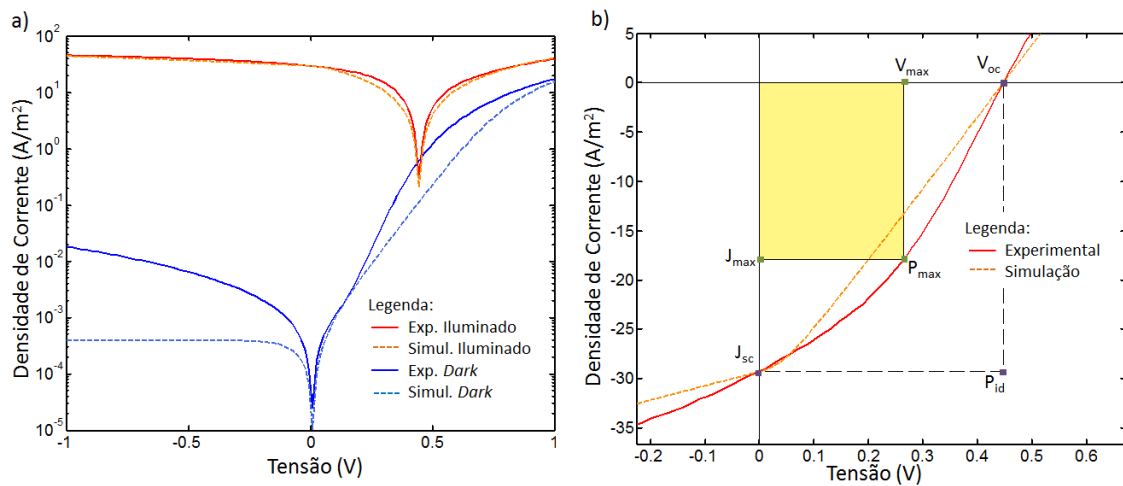


Fig. 30 – a) Curvas J-V experimentais e simuladas para iluminado e *Dark* com a razão de massas de 1:1, b) Quadrante da curva J-V correspondente ao fornecimento de potência da célula solar com sinalização dos parâmetros importantes.

A simulação da curva iluminada na zona de interesse não foi tao eficaz como nos casos anteriores, sendo traduzido num maior erro obtido ($7,46 \times 10^{-7}$). Também a simulação *dark* não foi perfeita, destacando-se o grande valor obtido de $1,79 \times 10^{21} \Omega$ para a sua resistência em paralelo. Os outros valores encontram-se dentro do esperado (Tabela 4).

Extrapolado /Medido		Simulado		
V_{oc} (V)	0.448		Luz	Dark
J_{sc} (A/m ²)	-29.27	Erro	7.46×10^{-7}	4.29×10^{-7}
P_{id} (W)	3.27×10^{-4}	n	0.28	3.01
V_{max} (V)	0.265	J_{sat} (A/m ²)	-2.19×10^{-26}	-3.61×10^{-4}
J_{max} (A/m ²)	-17.924	J_{ph} (A/m ²)	-36.35	-3.93×10^{-5}
P_{max} (W)	1.19×10^{-4}	R_p (Ω)	2221	1.798×10^{21}
R_p (Ω)	Luz	3866	R_s (Ω)	537
	Dark	1.350×10^6		450
R_s (Ω)	Luz	508		
	Dark	615		
FF (%)	36.23			
η (%)	0.475			

Tab. 4 – Parâmetros medidos e simulados obtidos das curvas J-V para a razão de massa 1:1.

Relativamente aos dados extrapolados, foram obtidos um V_{oc} de 0,45 V e J_{sc} de -29,27 A/m² obtendo-se assim uma potência útil ideal de 327 μW. Comparativamente com a razão de massas de 0,8:1, estes valores são menores, o que juntado à menor potencia máxima extraída (119 μW) demonstra a menor eficiência de conversão desta razão de massas (0,48 %) comparativamente a 0,8:1 de 0,60 %. O fator de forma possui valores similares (36,2 %) o que é esperado tendo em conta o valor das resistências também similar a 0,8:1. Apesar de tudo esta célula é mais eficaz que a razão de mistura 0,6:1.

Verifica-se então pelos dados analisados a existência de um ponto crítico máximo relativamente á eficiência das razões de massa que se situará próximo de 0,8:1.

6.1.1.4. P3HT:PCBM (1,2:1)

Tendo em conta os resultados anteriores, o esperado é que a maior percentagem de massa de P3HT relativamente ao PCBM nesta razão de 1,2:1 não irá aumentar a eficiência do dispositivo. As curvas J-V para este dispositivo e a respetiva tabela de valores pode ser observada na Fig. 31 e Tab. 5.

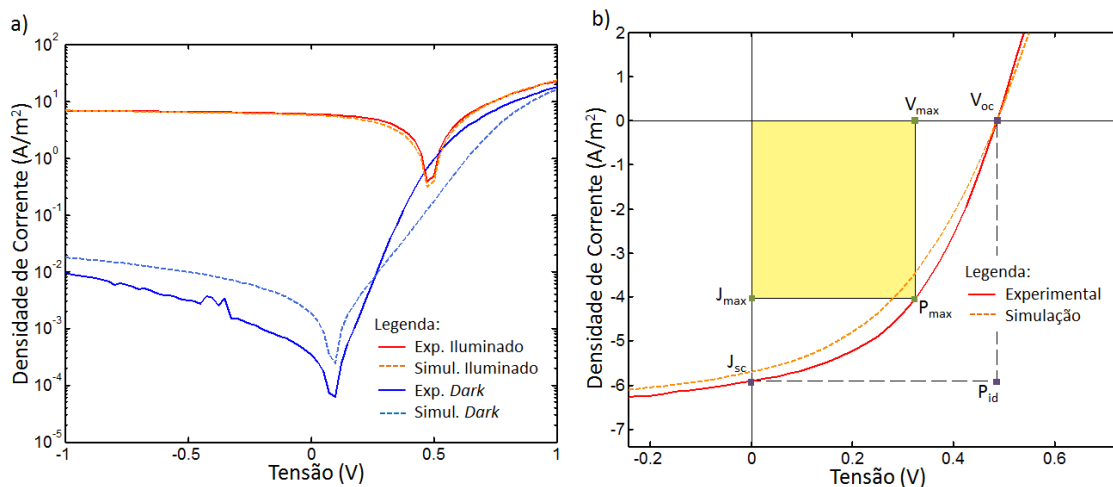


Fig. 31 – a) Curvas J-V experimentais e simuladas para iluminado e Dark com a razão de massas de 1,2:1, b) Quadrante da curva J-V correspondente ao fornecimento de potência da célula solar com sinalização dos parâmetros importantes.

Extrapolado /Medido			Simulado		
V_{oc} (V)	0.486			Luz	Dark
J_{sc} (A/m ²)	-5.91		Erro	6.01×10^{-9}	2.28×10^{-7}
P_{id} (W)	7.18×10^{-5}		n	4.87	2.80
V_{max} (V)	0.325		J_{sat} (A/m ²)	-0.11	-1.66×10^{-4}
J_{max} (A/m ²)	-4.041		J_{ph} (A/m ²)	-5.87	-1.80×10^{-3}
P_{max} (W)	3.28×10^{-5}		R_p (Ω)	41872	2.531×10^6
R_p (Ω)	Luz	67146	R_s (Ω)	523	428
	Dark	2.103×10^6			
R_s (Ω)	Luz	511			
	Dark	559			
FF (%)	45.73				
η (%)	0.13				

Tab. 5 – Parâmetros medidos e simulados obtidos das curvas J-V para a razão de massa 1,2:1.

O valor V_{oc} obtido foi o maior entre as células já discutidas (0.49 V) mas não sendo no entanto uma subida significativa. Já o valor de J_{sc} obteve um decréscimo muito acentuado ($-5,91 \text{ A/m}^2$) obtendo-se assim uma potência ideal de extração de $72 \mu\text{W}$. A potência máxima extraída é apesar disso de $33 \mu\text{W}$, o que faz com que se obtenha o melhor fator de forma entre as células já estudadas. Este valor é obtido graças à resistência em paralelo cujo valor é o mais elevado entre as células já analisadas, ou seja, esta célula foi mais eficaz a evitar correntes de fuga, recombinações de cargas ou defeitos moleculares o que o coloca mais perto da idealidade, obtendo-se assim uma curva J-V mais similar ao comportamento de diodo. A eficiência é de apenas 0,13 % já explicada pela grande quebra na produção de corrente. Esta quebra poderá dever-se à menor quantidade de PCBM que, por ser baixa, não é suficiente para o transporte de carga.

6.1.1.5. P3HT:PCBM (1,4:1)

Por ultimo temos a razão de massas de 1,4:1 para o P3HT:PCBM cujas curvas J-V e valores relevantes de encontram respetivamente nas Fig. 32 e Tab. 6.

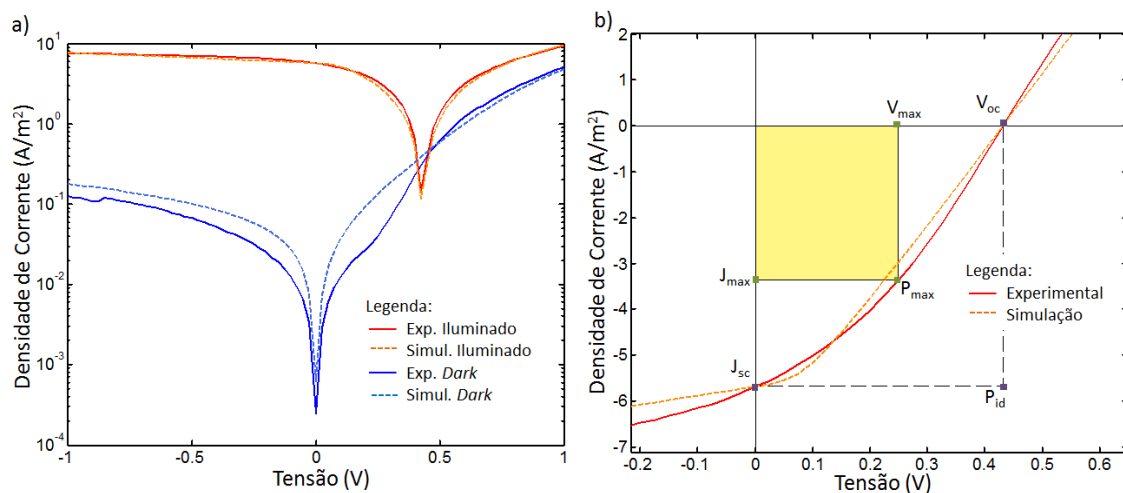


Fig. 32 – a) Curvas J-V experimentais e simuladas para iluminado e Dark com a razão de massas de 1,2:1, b) Quadrante da curva J-V correspondente ao fornecimento de potência da célula solar com sinalização dos parâmetros importantes.

Extrapolado		Simulado		
V_{oc} (V)	0.432		Luz	Dark
J_{sc} (A/m ²)	-5.685	Erro	4.08×10^{-9}	2.62×10^{-9}
P_{id} (W)	6.14×10^{-5}	n	0.47	5.91
V_{max} (V)	0.25	J_{sat} (A/m ²)	-1.51×10^{-15}	-2.35×10^{-2}
J_{max} (A/m ²)	-3.363	J_{ph} (A/m ²)	-6.42	-6.25×10^{-4}
P_{max} (W)	2.10×10^{-5}	R_p (Ω)	18006	2.55×10^5
R_p (Ω)	Luz	39146	R_s (Ω)	2318
	Dark	2.43×10^5		1627
R_s (Ω)	Luz	1968		
	Dark	2433		
FF (%)	34.24			
η (%)	0.084			

Tab. 6 – Parâmetros extrapolados e simulados obtidos das curvas J-V para a razão de massa 1,4:1.

Os dados obtidos confirmam as expectativas formuladas a partir dos resultados anteriores com a descida, de uma vez mais, do valor de J_{sc} neste caso para $-5,69 \text{ A/m}^2$, que em conjunto com um V_{oc} de $0,43 \text{ V}$ obtém-se uma potência de útil ideal de $61 \text{ }\mu\text{W}$. Na realidade a potência máxima extraída é de apenas $21 \text{ }\mu\text{W}$ tendo-se assim um fator de forma de $34,2 \%$ e uma eficiência de $0,08 \%$, bastante mais baixa do que o máximo obtido em $0,8:1$ de $0,60 \%$. A simulação obtida foi mais uma vez satisfatória com o valor das resistências semelhante ao extrapolado.

6.1.2. Tempo de vida

Cada um dos dispositivos foi deixado a operar sob iluminação do simulador solar durante um largo período, sem tensão aplicada, permitindo assim determinar o valor da densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) ao longo do tempo, a uma das células de cada dispositivo. Um exemplo da curva J_{sc} -Tempo pode ser observado na Fig. 33 correspondente à razão de massa 1:1 entre P3HT:PCBM.

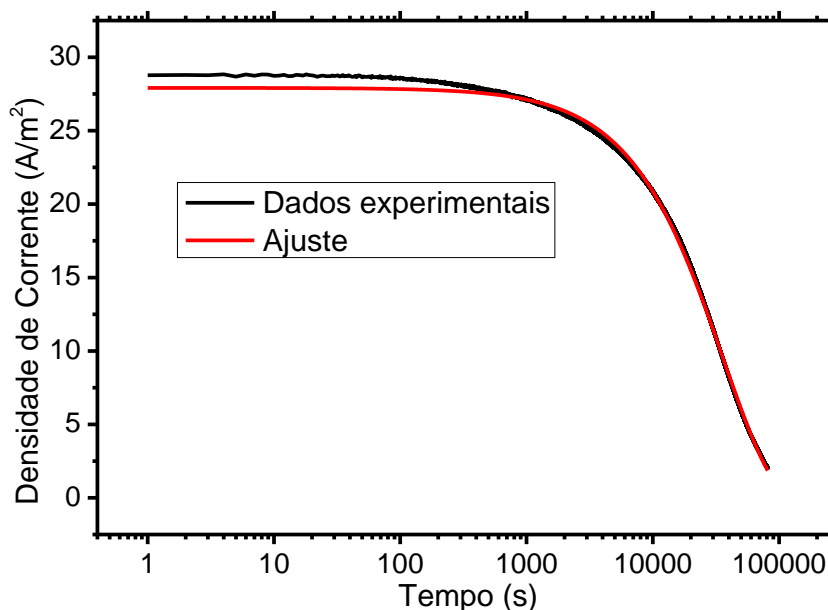


Fig. 33 - Medição do decréscimo da densidade de corrente no tempo e respetivo ajuste para determinação do tempo de vida.

Sobre os pontos experimentais é possível efetuar a curva de ajuste segundo o modelo descrito em 4.5 e assim determinar o tempo de vida da célula, cujo valor é de $1/e$ do inicial. Este processo foi efetuado para uma célula de cada um dos dispositivos e os tempos de vida obtidos podem ser observados na seguinte tabela:

	0,6:1	0,8:1	1:1	1,2:1	1,4:1
τ (s)	14028	14885	36030	39534	47336

Tab. 7 – Valores obtidos do tempo de vida para cada uma das células com diferentes razões de massa

Os dados mostram uma clara subida do tempo de vida com o aumento da concentração de P3HT o que indica que os processos de degradação são travados. Um dos mecanismos conhecidos de degradação de dispositivos orgânicos é a introdução de oxigênio e moléculas de água na camada ativa que irão quebrar as ligações carbono-carbono essenciais para o transporte de carga, tendo influencia não só na densidade de corrente em curto-circuito como também em R_s , pois existirá mais resistência ao transporte de carga. Com um R_s maior irá também se verificar um afastamento da idealidade da curva J-V, comprometendo a finalidade do dispositivo. De notar que as células foram submetidas sempre ao mesmo processo de degradação em condições ambientais equivalentes dentro do possível (humidade e salinidade).

A razão de massas com maior eficiência, a de 0,8:1, obteve um tempo de vida de 14885 segundos, ou seja ligeiramente mais do que 4 horas. Tendo em consideração que este valor foi obtido sem o dispositivo se encontrar encapsulado e que, prevendo-se que um encapsulamento eficiente prolongue este valor em 3 ordens de grandeza, ou seja um valor pouco maior que 4000 horas, cerca de meio ano, valor este que não é satisfatório para a entrada no circuito comercial, a não ser em alguns nichos de mercado mais peculiares em que o tempo de operação não seja prioritário, sendo um fator mais importante por exemplo o fácil transporte e descartabilidade do material.

6.2. Tratamento térmico

6.2.1. Sem tratamento

Os dois dispositivos fabricados, que se irão submeter ao tratamento térmico, possuem uma camada ativa de razão de massas entre o P3HT e o PCBM de 0,8:1 pois foi a razão que obteve os melhores resultados, como se verificou anteriormente. Antes de se sujeitarem ao tratamento térmico, as suas curvas de densidade de corrente – tensão e respetivas simulações foram obtidas para posterior comparação, sendo a Fig. 34 e Tab. 8 correspondente ao dispositivo 1 e a Fig. 39 e Tab. 9 correspondente ao dispositivo 2.

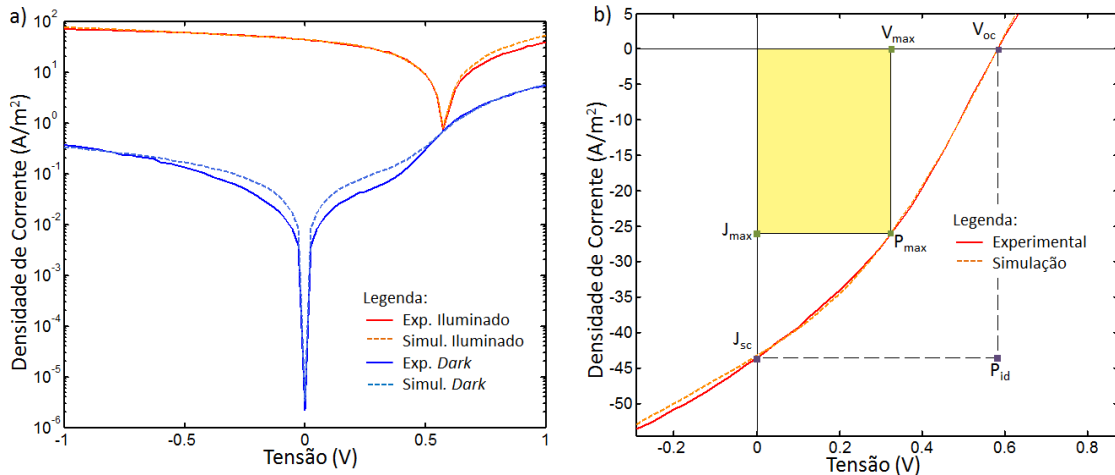


Fig. 34 - a) Curvas J-V experimentais e simuladas para dispositivo 1 antes de tratamento térmico, b) Quadrante da curva J-V correspondente ao fornecimento de potência da célula solar com sinalização dos parâmetros importantes relativo ao dispositivo 1.

Extrapolado Medido			Simulado		
V_{oc} (V)	0.58			Luz	Dark
J_{sc} (A/m ²)	-43.58		Erro	8.67×10^{-9}	9.99×10^{-11}
P_{id} (W)	6.3×10^{-4}		n	2.56	2.03
V_{max} (V)	0.33		J_{sat} (A/m ²)	-4.56×10^{-3}	-1.82×10^{-5}
J_{max} (A/m ²)	-26.08		J_{ph} (A/m ²)	-56.00	-3.41×10^{-6}
P_{max} (W)	2.1×10^{-4}		R_p (Ω)	971	1.17×10^5
R_p (Ω)	Luz	2089	R_s (Ω)	271	2428
	Dark	69691			
R_s (Ω)	Luz	423			
	Dark	1923			
FF (%)	33.41				
η (%)	0.85				

Tab. 8 – Parâmetros medidos e simulados obtidos das curvas J-V para dispositivo 1 antes de tratamento térmico.

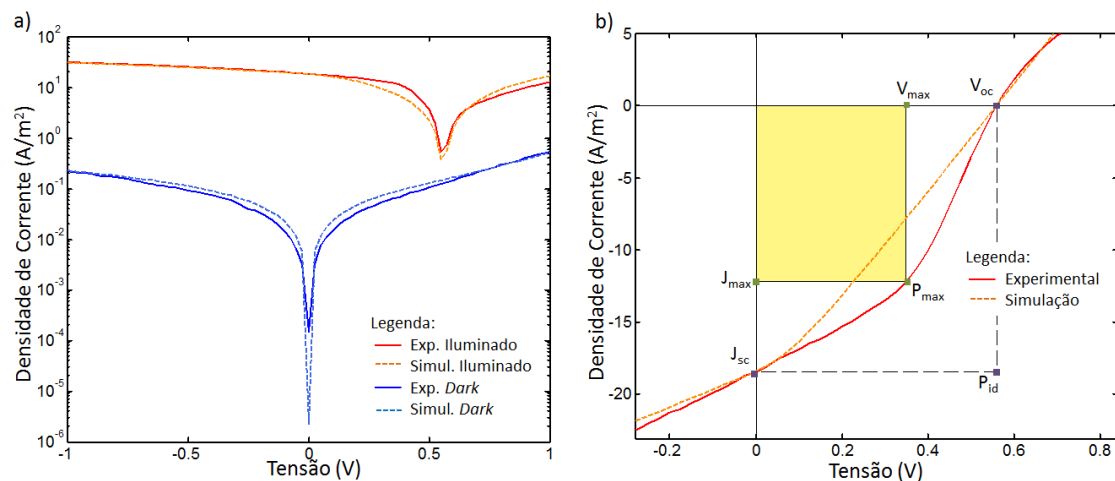


Fig. 35 - a) Curvas J-V experimentais e simuladas para dispositivo 2 antes de tratamento térmico, b) Quadrante da curva J-V correspondente ao fornecimento de potência da célula solar com sinalização dos parâmetros importantes relativo ao dispositivo 2.

Extrapolado / Medido		Simulado		
V_{oc} (V)	0.56		Luz	Dark
J_{sc} (A/m ²)	-18.45	Erro	3.32×10^{-7}	6.25×10^{-11}
P_{id} (W)	2.6×10^{-4}	n	0.55	5.14
V_{max} (V)	0.35	J_{sat} (A/m ²)	-7.96×10^{-17}	-5.28×10^{-4}
J_{max} (A/m ²)	-12.21	J_{ph} (A/m ²)	-27.04	-2.46×10^{-6}
P_{max} (W)	1.1×10^{-4}	R_p (Ω)	2224	1.65×10^5
R_p (Ω)	Luz	3686	R_s (Ω)	1035
	Dark	1.44×10^5		12724
R_s (Ω)	Luz	861		
	Dark	9710		
FF (%)	41.38			
η (%)	0.43			

Tab. 9 – Parâmetros medidos e simulados obtidos das curvas J-V para dispositivo 2 antes de tratamento térmico.

Numa rápida análise comparativa entre os dois dispositivos verifica-se que o dispositivo 1 foi melhor conseguido em termos de eficiência (0.85 %) do que o dispositivo 2 (0.43 %) obtendo o dobro do valor, apesar de possuir as mesmas razões de massa e do fator de forma do dispositivo 2 ser ligeiramente maior (41.38 %). Esta maior eficiência foi provavelmente obtida graças a uma melhor deposição e conformação das camadas que o constituem, o que traduziu numa maior geração de carga como se verifica pelos valores de J_{sc} (-43.58 A/m² do 1 contra -18.45 A/m² do 2). A simulação para o dispositivo 2 quando iluminado não foi satisfatória no quadrante de interesse, ou seja, o de geração de potência, apresentando uma discrepância em relação aos dados reais, provavelmente devido ao comportamento menos convencional para valores superiores a V_{oc} .

6.2.2. Tratamento a 150°C durante 30 minutos

Aos dois dispositivos foi aplicado o tratamento térmico de 150°C durante 30 minutos. Esta temperatura e este tempo foram escolhidos de acordo com resultados prévios (embora não publicados) de autores que trabalham nesta área e com estes materiais.

A caracterização do dispositivo 1 foi efetuada obtendo-se os resultados da Fig. 36 e da Tab. 10 para as curvas J-V e respetivas simulações.

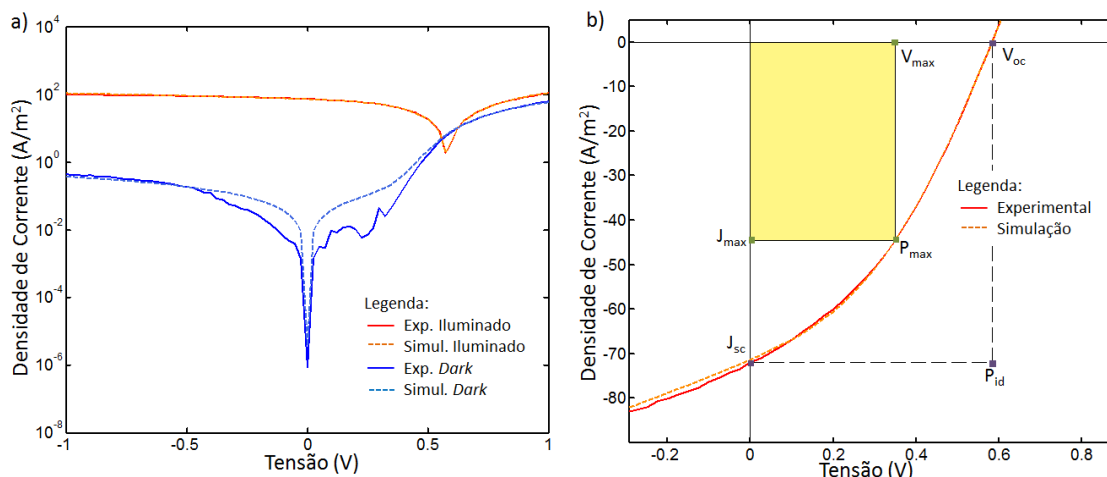


Fig. 36 - a) Curvas J-V experimentais e simuladas para dispositivo 1 depois de um tratamento térmico a 150°C durante 30 minutos, b) Quadrante da curva J-V correspondente ao fornecimento de potência da célula solar com sinalização dos parâmetros importantes relativo ao dispositivo 1.

Extrapolado / Medido		Simulado		
			Luz	Dark
V _{oc} (V)	0.58			
J _{sc} (A/m ²)	-71.95	Erro	1.84x10 ⁻⁸	1.08x10 ⁻⁹
P _{id} (W)	1.0x10 ⁻³	n	3.25	1.78
V _{max} (V)	0.35	J _{sat} (A/m ²)	-5.32x10 ⁻²	-4.56x10 ⁻⁵
J _{max} (A/m ²)	-44.53	J _{ph} (A/m ²)	-80.16	-3.72x10 ⁻⁶
P _{max} (W)	3.9x10 ⁻⁴	R _p (Ω)	1032	1.08x10 ⁵
R _p (Ω)	Luz	2576	R _s (Ω)	118
	Dark	75973		242
R _s (Ω)	Luz	138		
	Dark	197		
FF (%)	37.16			
η (%)	1.56			

Tab. 10 – Parâmetros medidos e simulados obtidos das curvas J-V para dispositivo 1 depois de um tratamento térmico a 150°C durante 30 minutos.

Comparativamente ao dispositivo sem tratamento térmico, verifica-se que houve uma subida considerável de J_{sc} de -43.58 A/m² para um valor de -71.95 A/m² mantendo-se o valor de V_{oc}. Ora juntando-se a um ligeiro aumento do valor de fator de forma, de 33.43 % para 37.16 %, obtido graças à diminuição da resistência em série, o resultado final é o aumento da potência extraída pela célula quando iluminada, o que promove um aumento da eficiência dos 0.85 % para quase o dobro 1.56 %.

Uma possibilidade para a explicação do aumento de corrente e diminuição da resistência em série é o realinhamento das cadeias polimérica durante o tratamento térmico, que permite uma melhor captura de cargas na interface dador/aceitador, assim como um melhor transporte até aos contactos dessas cargas eletrónicas.

Estes mesmos efeitos foram também obtidos para o dispositivo 2, podendo ser observados os resultados na Fig. 37 e na Tab. 11.

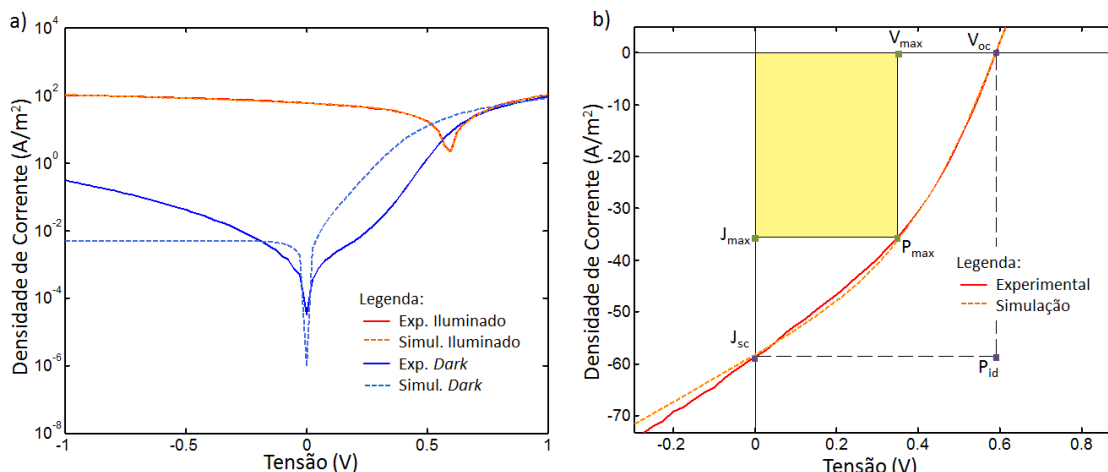


Fig. 37 - a) Curvas J-V experimentais e simuladas para dispositivo 2 depois de um tratamento térmico a 150°C durante 30 minutos, b) Quadrante da curva J-V correspondente ao fornecimento de potência da célula solar com sinalização dos parâmetros importantes relativo ao dispositivo 2.

Extrapolado / Medido			Simulado		
V_{oc} (V)	0.59			Luz	Dark
J_{sc} (A/m ²)	-58.52		Erro	1.41×10^{-7}	5.06×10^{-6}
P_{id} (W)	8.6×10^{-4}		n	3.47	2.13
V_{max} (V)	0.35		J_{sat} (A/m ²)	-4.92×10^{-2}	-4.92×10^{-3}
J_{max} (A/m ²)	-35.55		J_{ph} (A/m ²)	-66.76	-8.97×10^{-7}
P_{max} (W)	3.1×10^{-4}		R_p (Ω)	787	4.95×10^{15}
R_p (Ω)	Luz	1482	R_s (Ω)	111	230
	Dark	37709			
R_s (Ω)	Luz	137			
	Dark	148			
FF (%)	36.05				
η (%)	1.24				

Tab. 11 – Parâmetros medidos e simulados obtidos das curvas J-V para dispositivo 2 depois de um tratamento térmico a 150°C durante 30 minutos.

No caso do dispositivo 2 o aumento de J_{sc} foi de -18.45 A/m^2 para o valor de -58.52 A/m^2 , ou seja, de praticamente o triplo. Observa-se também a diminuição da resistência em série, mas como a de paralelo também diminui (idealmente quanto mais alto melhor) então, como resultado, o fator de forma diminuiu de 41.38 % para 36.05 %. Apesar disto a eficiência subiu dos 0.43 % para os 1.24 %, o triplo.

O valor de 1,24 % é próximo do valor de 1,56 % obtido pelo dispositivo 1, isto apesar das eficiências iniciais sem tratamento térmico serem bastante díspares. Verifica-se assim que houve com o tratamento térmico um possível realinhamento das cadeias poliméricas de forma mais eficiente e/ou um possível melhoramento do cátodo (Al).

6.2.3. Tratamento a 160°C durante 30 minutos

Depois de efetuado o primeiro tratamento térmico aos dispositivos, procurou-se saber se um novo tratamento a uma temperatura ligeiramente mais alta, 160°C, iria traduzir-se numa melhor eficiência obtida.

As curvas densidade de corrente – tensão e respetiva tabela de dados obtidas do dispositivo 1 depois deste novo tratamento térmico podem ser observadas na Fig. 38 e Tab. 12. A Fig. 39 e Tab. 13 correspondem ao dispositivo 2.

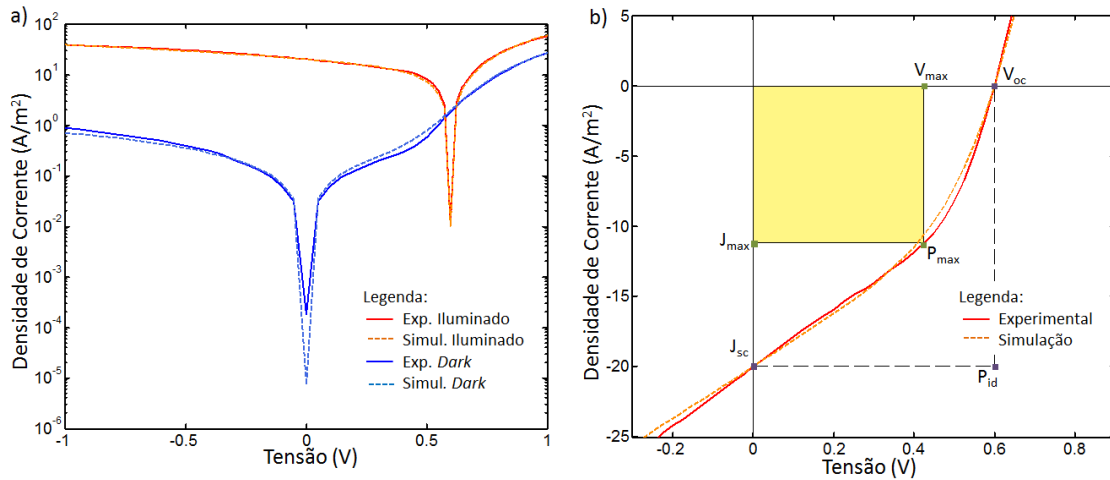


Fig. 38 - a) Curvas J-V experimentais e simuladas para dispositivo 1 depois de um tratamento térmico a 160°C durante 30 minutos, b) Quadrante da curva J-V correspondente ao fornecimento de potência da célula solar com sinalização dos parâmetros importantes relativo ao dispositivo 1.

Extrapolado /Medido			Simulado		
			Luz	Dark	
V_{oc} (V)	0.60				
J_{sc} (A/m ²)	-20.04		Erro	3.06×10^{-8}	8.13×10^{-10}
P_{id} (W)	3.0×10^{-4}		n	2.83	2.83
V_{max} (V)	0.43		J_{sat} (A/m ²)	-2.52×10^{-3}	-4.88×10^{-4}
J_{max} (A/m ²)	-11.24		J_{ph} (A/m ²)	-21.81	-7.12×10^{-6}
P_{max} (W)	1.2×10^{-4}		R_p (Ω)	1989	56573
R_p (Ω)	Luz	2665	R_s (Ω)	176	318
	Dark	36697			
R_s (Ω)	Luz	186			
	Dark	292			
FF (%)	39.76				
η (%)	0.48				

Tab. 12 – Parâmetros medidos e simulados obtidos das curvas J-V para dispositivo 1 depois de um tratamento térmico a 160°C durante 30 minutos.

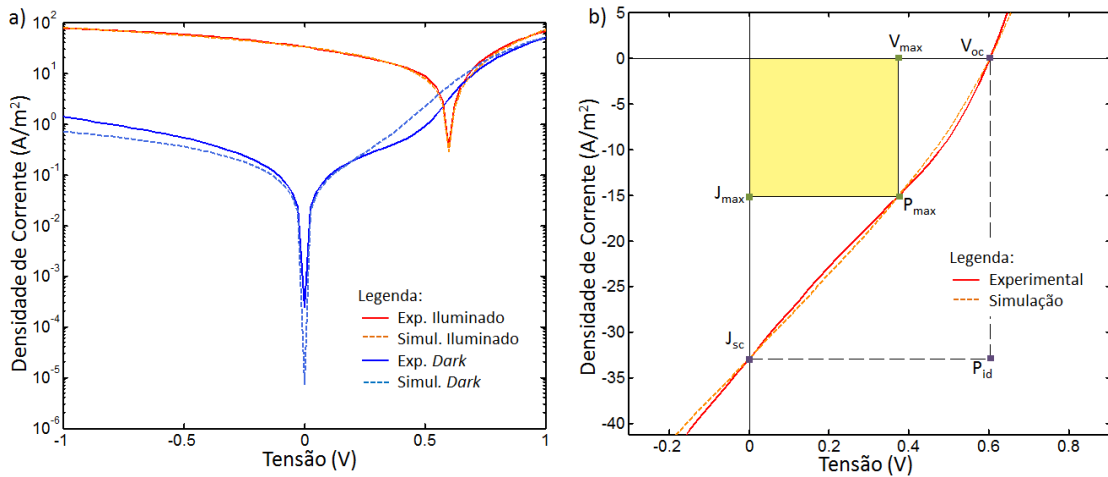


Fig. 39 - a) Curvas J-V experimentais e simuladas para dispositivo 2 depois de um tratamento térmico a 160°C durante 30 minutos, b) Quadrante da curva J-V correspondente ao fornecimento de potência da célula solar com sinalização dos parâmetros importantes relativo ao dispositivo 2.

Extrapolado / Medido			Simulado		
V_{oc} (V)	0.60			Luz	Dark
J_{sc} (A/m ²)	-32.96		Erro	1.46×10^{-7}	1.13×10^{-7}
P_{id} (W)	4.9×10^{-4}		n	4.17	3.21
V_{max} (V)	0.38		J_{sat} (A/m ²)	-2.23×10^{-2}	-4.92×10^{-3}
J_{max} (A/m ²)	-15.11		J_{ph} (A/m ²)	-36.32	-7.64×10^{-6}
P_{max} (W)	1.4×10^{-4}		R_p (Ω)	802	56915
R_p (Ω)	Luz	1339	R_s (Ω)	82	184
	Dark	17350			
R_s (Ω)	Luz	169			
	Dark	193			
FF (%)	28.50				
η (%)	0.57				

Tab. 13 – Parâmetros medidos e simulados obtidos das curvas J-V para dispositivo 2 depois de um tratamento térmico a 160°C durante 30 minutos.

Comparando os resultados obtidos neste tratamento térmico a 160°C, nos dois dispositivos, com os obtidos a 150°C, verifica-se que existe uma grande quebra de J_{sc} mantendo-se no entanto o valor de V_{oc} e, aproximadamente, os valores das respectivas resistências em série e em paralelo. Ora a manutenção dos valores destas resistências mostra que não existiu alteração física nas camadas dos dispositivos, ou seja, a sua conformação manteve-se intacta. No entanto a diminuição da corrente pode ser explicada pela captura de cargas, resultante da quebra de ligações polimérica devido á alta temperatura a que esteve sujeito. Como tal, a quebra da corrente útil irá traduzir numa menor eficiência em ambos os dispositivos.

7. Conclusões e trabalho futuro

Este trabalho permitiu efetuar a otimização de células solares do tipo *bulk heterojunction* constituídas por uma camada ativa de P3HT:PCBM recorrendo, tanto a mudanças da razão de massa entre os dois materiais, como a um tratamento térmico pós fabrico.

Apesar de na literatura estar generalizado o uso de razões de massa de 1:1, verificou-se que os melhores resultados obtidos em termos de eficiência usando uma camada ativa contendo a blenda de P3HT:PCBM correspondem a uma razão de massas de 0,8:1, obtendo-se uma eficiência de cerca de 0,60 % em contraste com os 0,48 % da razão de massa de 1:1. Esta razão de massas permite que a geração e captura de cargas seja mais eficiente, obtendo-se assim um maior valor de corrente útil na célula solar e, como consequência, a aquisição de um maior valor de eficiência. No entanto verifica-se que quanto maior a concentração de P3HT na blenda, maior é o tempo de vida obtido, talvez devido a uma menor difusão de oxigénio e água na camada ativa do dispositivo, provocada pela maior densidade de P3HT que serve de escudo, não contendo tantos canais de difusão provocados pelo PCBM entranhado e que contém muitas ligações conjugadas. No caso da razão de massa de 0,8:1 obteve-se um valor de tempo de vida de cerca de 4 horas sem encapsulamento o que não é satisfatório para a entrada no circuito comercial, mesmo que encapsulado, como já referido anteriormente, apesar de ainda haver muita investigação a fazer neste campo para obtenção de um bom encapsulamento.

O tratamento térmico pós fabrico de 30 minutos a 150°C revelou-se uma agradável surpresa pois foram conseguidos otimizações de eficiência entre o dobro e o triplo dos valores sem tratamento. Num dos dispositivos houve passagem de 0,85 % para 1,56 % enquanto no outro 0,43 % para 1,24 %. A maior contribuição para este aumento de eficiência proveio do aumento de corrente e diminuição da resistência em série provavelmente devido ao realinhamento das cadeias polimérica durante o tratamento térmico e/ou devido à melhoria de contato com o cátodo (Al), que permitiu assim tanto uma melhor geração e captura de cargas na interface dador/aceitador, como um melhor transporte até aos contactos dessas cargas geradas. Já no tratamento de 30 minutos a 160°C o mesmo efeito não foi obtido havendo uma quebra evidente na corrente útil do dispositivo, que condicionou a eficiência final obtida. De notar que, embora o P3HT seja um polímero de escolha futura, tem um difícil processamento. Este trabalho mostrou essencialmente que é possível recorrer a métodos simples, diretos e industrialmente acessíveis para melhorar a eficiência de OPV's baseadas neste semiconductor orgânico, que apresenta das melhores mobilidades para cargas elétricas.

O algoritmo de busca padrão mostrou-se rápido e quase sempre eficaz na simulação de curvas I-V, revelando maiores dificuldades para curvas obtidas em modo não iluminado ou *Dark* o que é esperando tendo em conta que o modelo teórico da célula solar a que recorre no cálculo possui sempre um valor de fotocorrente. É no entanto um algoritmo que necessita de uma boa estimativa ou ponto inicial de valores para que o resultado final seja satisfatório, sendo muito fácil ser encontrados mínimos locais com erros consideravelmente maiores.

Um dos maiores problemas encontrados no fabrico destes dispositivos encontra-se na obtenção de grandes oscilações no comportamento e resultados finais para diferentes substratos, mesmo usando as mesmas técnicas de fabrico e materiais na mesma razão de massas. A existência de um ambiente controlado como uma caixa de luvas ou a automatização da deposição

das camadas poderia resolver estas diferenças, impedindo a deposição de partículas indesejadas e permitindo uma deposição mais uniforme e igual em todos os dispositivos.

Como trabalho futuro torna-se necessário encontrar a melhor relação tempo/temperatura para a obtenção dos melhores resultados no tratamento térmico pós fabrico. Como tal um estudo recorrendo a um intervalo de temperaturas como variável inicial mutável, seguido pela variação de tempo de tratamento, teria de ser feito, sendo no entanto um trabalho bastante complexo pois requereria o fabrico de variados dispositivos e bastantes horas de caracterização e obtenção de curvas I-V. Outro ponto importante seria a análise por microscopia e espectroscopia dos efeitos sofridos pelas células sujeitas a tratamento térmico, para uma melhor compreensão física dos fenómenos subjacentes ao processo e limites que daí possam advir. Noutra campo seria igualmente interessante verificar se diferentes graus de regioregularidade do P3HT produziram resultados otimizados para este tipo de células solares.

Do ponto de vista comercial, torna-se necessário efetuar um estudo relativo aos fenómenos de degradação físicos e químicos associados a este tipo de células de modo a se encontrarem soluções de encapsulamento eficazes que aumentem o tempo de vida destes dispositivos, permitindo uma abertura a novos mercados atualmente inacessíveis por limitações tecnológicas.

Referências

- [1] – A. Muller, M. Ghosh, R. Sonnenschein et al., “Silicon for photovoltaic applications”, *Materials Science and Engineering B*, 2006, vol. 134, pp. 257–262
- [2] – P. Mishra, S. Saxena, “Organic electronics starts a new era”, *Electronics For You*, Set 2010, pp. 46-48
- [3] – T. Simonite, “The First Plastic Computer Processor”, *Technology Review*, 2011, <<http://www.technologyreview.com/computing/37126/>>, Visualizado a 10 de Abril de 2012
- [4] – M. Green, K. Emery, Y. Hishikawa et al., “Solar cell efficiency tables (version 40)”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2012, vol. 20, pp. 606-614
- [5] – K. Bullis, “Mass Production of Plastic Solar Cells”, *Technology Review*, 2008, <<http://www.technologyreview.com/energy/21574/>>, Visualizado a 10 de Abril de 2012
- [6] – H. Spanggaard, F. Krebs, “A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2004, vol. 83, pp. 125–146
- [7] – D. Kearns, M. Calvin, “Photovoltaic Effect and Photoconductivity in Laminated Organic Systems”, *The Journal of Chemical Physics*, 1958, vol. 29, pp. 950
- [8] – D. Chapin, C. Fuller, G. Pearson, “A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power”, *Journal of Applied Physics*, 1954, vol. 25, pp. 676
- [9] – C. Tang, “Twolayer organic photovoltaic cell”, *Applied Physics Letters*, 1986, vol. 48, pp. 183
- [10] – M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, “Threelayered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments”, *Applied Physics Letters*, 1991, vol. 58, pp. 1061
- [11] – N. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang et al., “Semiconducting polymerbuckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells”, *Applied Physics Letters*, 1993, vol. 62, pp. 585
- [12] - G. Yu, K. Pakbaz, A. Heeger, “Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible ultraviolet sensitivity”, *Applied Physics Letters*, 1994, vol. 66, pp. 3422
- [13] - L. Pettersson, L. Roman, O. Inganäs, “Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films”, *Applied Physics Letters*, 1999, vol. 86, pp. 487
- [14] – M. Jong, L. Ijzendoorn, M. Voigt, “Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes”, *Applied Physics Letters*, 2000, vol. 77, pp. 2255
- [15] – F. Zhang, X. Xu, W. Tang et al., “Recent development of the inverted configuration organic solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, vol. 95, pp. 1785–1799
- [16] – M. Dang, G. Wantz, H. Bejbouji, et al., “Polymeric solar cells based on P3HT:PCBM: Role of the casting solvent”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, vol.95, pp. 3408–3418

- [17] – W. Baek, H. Yang, T. Yoon, et al., “Effect of P3HT:PCBM concentration in solvent on performances of organic solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2009, vol.93, pp. 1263–1267
- [18] – F.Chen, C.Ko, J. Wu, et al., “Morphological study of P3HT:PCBM blend films prepared through solvent annealing for solar cell applications”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2010, vol.94, pp. 2426–2430
- [19] – E. Okraku, M. Gupta, K. Wright, “Pulsed laser annealing of P3HT/PCBM organic solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2010, vol. 94, pp. 2013–2017
- [20] – S. Sze, N.G. Kwok, "Physics of Semiconductor Devices", 3rd Edition, *Wiley-Interscience*, New Jersey, 2007, ISBN 0-471-14323-5.
- [21] – M. Razeghi, “Fundamentals of Solid State Engineering”, 3rd Edition, *Springer*, New York, 2009, ISBN 978-0-387-92168-6
- [22] – A. Luque, S. Hegedus, “Handbook of Photovoltaic Science and Engineering”, *Wiley*, England, 2003, ISBN 0471491969
- [23] – C. Brabec, V. Diakonov, J. Parisi, N. Sariciftci, "Organic Photovoltaics: Concepts and Realization", *Springer*, Heidelberg, 2003, ISBN 354000405X.
- [24] – A. Moliton, “Optoelectronics of molecules and polymers”, *Springer*, New York, 2006, ISBN 0387237100
- [25] – W. Brütting, “Physics of Organics Semiconductors”, *Wiley-VCH*, Germany, 2005, ISBN 352740550X
- [26] – V. Mihailtchi, “Device Physics of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells”, *MSC Ph.D.-Thesis series*, vol. 14, Groningen, 2005
- [27] – T. Aernouts, “Organic Bulk Heterojunction Solar Cells: From Single Cell Towards Fully Flexible Photovoltaic Module”, *Ph.D Thesis*, Katholieke Universiteit Leuven, 2006
- [28] – T. Blythe, D. Bloor, “Electrical Properties of Polymers”, *Cambridge University Press*, 2005, ISBN 0521552192.
- [29] – F. Zhi-Hui, H. Yan-Bing, S. Quan-Min et al., “Polymer solar cells based on a PEDOT:PSS layer spin-coated under the action of an electric field”, *Chinese Physics B*, 2010, vol. 19, num. 3
- [30] – F. Krebs, “Polymer Photovoltaics: A Practical Approach”, *SPIE Press*, USA, 2008, ISBN 0819467812
- [31] - A. Mäkinen, I. Hill, R. Shashidhar et al., “Hole injection barriers at polymer anode/small molecule interfaces”, *Applied Physics Letters*, 2001, vol.79, pp. 557 – 559
- [32] - M. Jong, L. IJendoorn, and M. Voigt, “Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes”, *Applied Physics Letters*, 2000, vol.77, pp. 2255 – 2257

- [33] – Y.Kim , C. Sachse , M. Machala et al., “Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells”, *Advanced Functional Materials*, 2011, vol. 21, pp. 1076–1081
- [34] – V. Shrotriya, J. Ouyang, R.Tseng et al., “Absorption spectra modification in poly(3-hexylthiophene):methanofullerene blend thin films”, *Chemical Physics Letters*, 2005, vol. 411, pp. 138–143
- [35] – Q. Peng, “The Physical and Spectroscopic Study of a Series of Poly(3-hexyl thiophene) Homopolymers and Poly(3-hexyl thiophene)-block-Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) Diblock Copolymers”, *MS. Thesis*, Queen’s University, Canada, 2010
- [36] – R. Kline, M. McGehee, E. Kadnikova et al., “Controlling the Field Effect Mobility of Regioregular Polythiophene by Changing the Molecular Weight”, *Advanced Materials*, 2003, vol. 15, pp. 1519–1522
- [37] – Y. Kim, S. Cook, S. Tuladhar et al., “A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells”, *Nature Materials*, 2006, vol. 5, pp. 197 – 203
- [38] - S. Hugger, R. Thomann, T. Heinzl et al., “Semicrystalline morphology in thin films of poly(3-hexylthiophene)”, *Colloid and Polymer Science*, 2004, vol. 282, pp. 932–938
- [39] – Y. Liu, M. Summers, S. Scully et al., “Resonance energy transfer from organic chromophores to fullerene molecules”, *Journal of Applied Physics*, 2006, vol. 99, num. 093521
- [40] – S. Cook, H. Ohkita, Y. Kim et al., “A photophysical study of PCBM thin films”, *Chemical Physics Letters*, 2007, vol. 445, pp. 276–280
- [41] – E. Hauff, V. Dyakonov, J. Parisi, “Study of field effect mobility in PCBM films and P3HT:PCBM blends”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2005, vol. 87, pp. 149–156
- [42] – P. Würfel, “Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts”, 1st edition, *Wiley-VCH*, Germany, 2005, ISBN 3527404287
- [43] – K. Petritsch, “Organic Solar Cells: Architecture”, *Ph.D Thesis*, Technischen Universität Graz, Austria, 2000
- [44] – A. Jain, A. Kapoor, “A new approach to study organic solar cell using Lambert W-function”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2005, vol. 86, pp. 197–205
- [45] – A. Ortiz-Conde, F. Sánchez, J. Muci, “New method to extract the model parameters of solar cells from the explicit analytic solutions of their illuminated I–V characteristics”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, vol. 90, pp. 352–361
- [46] – C. Zhang, J. Zhang, Y. Hao et al., “A simple and efficient solar cell parameter extraction method from a single current-voltage curve”, *Journal of Applied Physics*, 2011, vol. 110, no. 064504
- [47] - M. AlRashidi, M. AlHajri, K. El-Naggar et al., “new estimation approach for determining the I–V characteristics of solar cells”, *Solar Energy*, 2011, vol. 85, pp. 1543–1550

- [48]- A. Trindade, "Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: fabrico e caracterização física", *Master Thesis*, Departamento de Física, Universidade de Aveiro, 2010.
- [49] – S. Ebadian, "Design and Fabrication of Polythiophene-Based Organic Photovoltaic Devices on Glass and Plastic Substrate", *Master Thesis*, University of British Columbia, Vancouver, 2009
- [50] – J. Liu, "P3HT:PCBM Bulk Heterojunction Organic Solar Cell: Performance Optimization and Application of Inkjet Printing", *Master Thesis*, Linköping University, Sweden, 2008
- [51] – H. Kim, W. So, S. Moon, "Effect of Thermal Annealing on the Performance of P3HT/PCBM Polymer Photovoltaic Cells", *Journal of the Korean Physical Society*, 2006, vol. 48, no. 3, pp. 441-445
- [52] – R. Bettignies, J. Leroy, M. Firon et al., "Accelerated lifetime measurements of P3HT:PCBM solar cells", *Synthetic Metals*, 2006, vol. 156, pp. 510–513
- [53] – A. Iwan, M. Palewicz, M. Ozimek et al., "Influence of aluminium electrode preparation on PCE values of polymeric solar cells based on P3HT and PCBM", *Organic Electronics*, 2012, vol. 13, pp. 2525–2531