

5 de julho de 2024

ESTUDO COMPARATIVO DE DIFERENTES CAMADAS GERADORAS DE CARGA PARA CÉLULAS FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS

Tomás Barreira Duarte



www.ele.puc-rio.br



DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA

ESTUDO COMPARATIVO DE DIFERENTES CAMADAS GERADORAS DE CARGA PARA CÉLULAS FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS

Aluno: Tomás Barreira Duarte

Orientador: Prof. Marco Cremona Co-orientadora: Dr^a. Aline Magalhães dos Santos

Trabalho apresentado com requisito parcial à conclusão do curso de Engenharia Elétrica na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.



Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de expressar minha profunda gratidão aos meus pais pelo apoio incondicional ao longo de toda a minha vida, especialmente durante este longo período de graduação. A vocês, meu eterno agradecimento por sempre acreditarem em mim. Também agradeço ao meu irmão pelos inúmeros anos de convivência e pelo suporte em todos os momentos.

Agradeço ao professor Marco Cremona pelos valiosos ensinamentos ao longo dos anos de iniciação científica e durante a elaboração deste TCC. Sua orientação foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho, e sou grato por suas correções e pelo conhecimento compartilhado.

Expresso também minha sincera gratidão à minha coorientadora, professora Aline Magalhães dos Santos. Sua paciência, dedicação e apoio constante foram essenciais para a realização deste trabalho. Sua orientação e incentivo foram inestimáveis, e sou profundamente grato por toda a ajuda e direção fornecida ao longo desta jornada.

Aos meus amigos de laboratório, Arthur, Alice, Daniel, Dayvid, Pedro, Juan e Rafael, agradeço pelos aprendizados e pelas risadas compartilhadas ao longo desses quase três anos de iniciação científica. A colaboração e camaradagem de vocês tornaram essa experiência muito mais enriquecedora e agradável.

Agradeço também aos meus amigos, tanto da escola quanto da faculdade, pela paciência e apoio durante este período desafiador. Compartilhar os desafios e as conquistas dessa jornada acadêmica foi uma honra.

A todos vocês, meu mais sincero agradecimento. Este trabalho não seria possível sem o apoio, orientação e amizade de cada um.



Resumo

O presente trabalho busca explorar e comparar diferentes camadas orgânicas geradoras de carga para a fabricação de células fotovoltaicas (OPVs, *Organic Photovoltaic Cells*). Com o crescente interesse por tecnologias sustentáveis e eficientes, a eletrônica orgânica, baseada em moléculas a base de carbono, desponta como uma alternativa promissora. A pesquisa deste trabalho se concentrou no estudo da fabricação de células solares orgânicas devido às suas características vantajosas, como flexibilidade, transparência, custo reduzido e menor impacto ambiental em comparação com tecnologias fotovoltaicas tradicionais.

As células fotovoltaicas orgânicas são parte da terceira geração de células solares, que se destacam pela capacidade de absorver uma faixa mais ampla do espectro solar. Isso é possível graças ao uso de semicondutores orgânicos, que oferecem vantagens significativas, incluindo a possibilidade de fabricação em substratos flexíveis e em condições de temperatura ambiente.

A metodologia utilizada envolveu a fabricação de dispositivos com diferentes materiais, tais como F8T2, P3HT, C60 e PCBM e com diferentes técnicas de deposição de filmes finos, incluindo *spin coating*, *blade coating* e evaporação térmica resistiva. Cada técnica foi escolhida e ajustada para otimizar a eficiência de deposição e a qualidade dos filmes.

Os resultados indicaram variações na eficiência de conversão de energia dependendo da combinação de materiais e métodos de fabricação utilizados. A célula com blenda de P3HT:PCBM apresentou a maior eficiência, demonstrando o potencial de otimização futura através da combinação de materiais que permitem uma melhor transferência de cargas.

Este estudo contribui para a compreensão e desenvolvimento de tecnologias fotovoltaicas mais eficientes e sustentáveis, com potencial para aplicações em larga escala. Os avanços em OPVs podem levar a soluções inovadoras para a crise energética global, oferecendo uma alternativa ecológica e economicamente viável para a geração de energia solar.

Palavras-chave: Eletrônica Orgânica, Células fotovoltaicas orgânicas; OPVs; energia sustentável, energia solar.



Comparative Study of Different Charge-Generating Layers for Organic Photovoltaic Cells

Abstract

The present work aims to explore and compare different organic charge-generating layers for the fabrication of organic photovoltaic cells (OPVs). With the growing interest in sustainable and efficient technologies, organic electronics, based on carbon-based molecules, emerges as a promising alternative. The research of this work was focused on the study of organic solar cell fabrication due to its advantageous characteristics, such as flexibility, transparency, reduced cost, and lower environmental impact compared to traditional photovoltaic technologies.

Organic photovoltaic cells are part of the third generation of solar cells, which stand out for their ability to absorb a wider range of the solar spectrum. This is made possible by the use of organic semiconductors, which offer significant advantages, including the possibility of fabrication on flexible substrates and under ambient temperature conditions.

The used methodology involved the fabrication of devices with different materials, such as F8T2, P3HT, C60, and PCBM, and with different thin-film deposition techniques, including spin coating, blade coating, and resistive thermal evaporation. Each technique was chosen and adjusted to optimize deposition efficiency and film quality.

The results indicated variations in energy conversion efficiency depending on the combination of materials and fabrication methods used. The cell with a P3HT:PCBM blend showed the highest efficiency, demonstrating the potential for future optimization through the combination of materials that allow better charge transfer.

This study contributes to the understanding and development of more efficient and sustainable photovoltaic technologies, with potential for large-scale applications. Advances in OPVs can lead to innovative solutions for the global energy crisis, offering an environmentally friendly and economically viable alternative for solar energy generation.

Keywords: Organic Electronics, Organic Photovoltaic Cells, OPVs, Sustainable Energy, Solar Energy.



Sumário

1. Intr	odução	. 7
1.1.	Objetivos gerais	11
1.2.	Objetivos específicos	12
2. Cél	ulas fotovoltaicas	13
2.1.	Eletrônica orgânica e semicondutores orgânicos	13
2.2.	Célula fotovoltaica orgânica (OPV)	14
2.2.1.	Mecanismo de funcionamento de uma OPV	14
3. Mat	eriais e Métodos experimentais	17
3.1.	Materiais	18
3.1.1.	PEDOT	18
3.1.2.	F8T2 e F8T2:C60	18
3.1.3.	P3HT e P3HT:PCBM	20
3.2.	Métodos de fabricação	21
3.2.1.	Blade coating	21
3.2.2.	Spin coating	22
3.2.3.	Evaporação térmica resistiva	23
3.3.	Métodos de caracterização	26
3.3.1.	Perfilometria de filmes finos	26
3.3.2.	Simulador solar	27
3.3.3.	Medida IV	29
3.4.	Arquitetura dos dispositivos fabricados	30
4. Res	ultados e discussão	33
5. Con	clusões	36
6. Ref	erências bibliográficas	37



1. Introdução

Nas últimas décadas, houve uma busca incessante por tecnologias mais versáteis, sustentáveis e eficientes. Devido a essa necessidade, a eletrônica orgânica vem ganhando cada vez mais relevância. Dentre as contribuições notáveis desse campo, destacam-se a produção de OFETs (*Organic Field-Effect Transistor*), OUDs (*Organic Upconversion Devices*), OLEDs (*Organic Light-Emitting Diodes*) e OPVs (*Organic Photovoltaic Devices*) [1]. Este trabalho abordará a produção e caracterização de OPVs e a comparação entre diferentes camadas geradoras de carga para esses dispositivos.

Os OPVs revolucionaram o mercado de produção de energia apresentando uma tecnologia mais barata, confiável, versátil e limpa, pois o painel orgânico pode ser flexível e transparente, ampliando as aplicações e o mercado dessa tecnologia mais ecológica e leve. Na figura 1, pode-se observar que as células solares orgânicas produzem um impacto ambiental mínimo comparado com outros tipos de célula [2].



Figura 1: Diferentes impactos das tecnologias fotovoltaicas comparado com o impacto de uma célula de silício tradicional em um telhado (100%) [2].

A primeira geração de células solares consistiu no desenvolvimento de dispositivos baseados em silício cristalino que apresentaram 15% de eficiência, ainda amplamente utilizada no mercado consumidor para gerar energia. A segunda geração consiste no uso de materiais mais baratos, como filmes finos com telureto de cádmio e silício amorfo. A terceira geração é formada pelas células de perovskitas e células solares orgânicas, OPVs, que conseguem ampliar o espectro de absorção, fazendo com que a célula solar consiga absorver mais comprimentos de onda do espectro solar [3]. Esse efeito ocorre devido as células serem de multijunção, que consistem em uma célula de filme fino com múltiplas camadas Tipo-P e Tipo-N fabricadas com diferentes tipos de materiais semicondutores. Embora ainda estejam em processo de desenvolvimento e tenham pouco espaço no mercado, já foram obtidas eficiências em torno de 20% para as OPVs e 26% para perovskitas. A célula solar mais eficiente produzida foi de 47,6%; no entanto, esse tipo de célula utiliza materiais mais poluentes para sua produção [3].

DEE DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA

A Figura 2 mostra que as células solares de terceira geração estão começando a entrar no mercado enquanto as células de segunda geração estão se tornando cada vez mais populares, e as células de primeira geração estão perdendo espaço para tecnologias mais novas. Esse fenômeno ocorre, pois, o custo das células solares diminui com o tempo [4].



Figura 2: Porcentagem das gerações de células presentes no mercado consumidor [4].

As previsões para o uso de energia solar são cada vez mais promissoras, pois são tecnologias que inicialmente, ao serem descobertas, têm um custo elevado, mas, com o tempo, seu preço cai devido à otimização da célula e à diminuição do preço decorrente do aumento da produção, passando de uma escala laboratorial para uma escala industrial como mostrado na Figura 3 [5, 6].



Figura 3: Queda do preço das células solares [5].

Ademais, observa-se com a Figura 4 que a energia solar está prevista para ser amplamente adotada devido a procura por soluções de geração de energias mais verdes, a fim de reduzir o aquecimento global [7].



Figura 4: Projeção para o uso de diferentes fontes energéticas até 2100 [7].

DEPARTAMENTO

Um importante fator a se analisar é o potencial da energia solar comparado com outras fontes de energia (Figura 5). Existe irradiação solar anual suficiente para suprir a demanda mundial de consumo energético por ano. É estimado que possa ser produzido 1700 kWh/m² de energia por ano, o que representa mais de 10.000 vezes a energia mundial consumida no mesmo período. Portanto, a energia solar tem o potencial de solucionar qualquer tipo de crise energética, como por exemplo, a recente crise política mundial com a Rússia e a dependência europeia da energia proveniente do gás natural [8].

Na figura 5, os combustíveis fósseis são expressos em relação às suas reservas totais, enquanto as energias renováveis em relação ao seu potencial anual.



Figura 5: Potencial de geração de energia de diferentes fontes energéticas [8].

DEE DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA

A irradiação solar é o principal fator para a produção de energia solar; outros fatores como temperatura têm uma influência pequena, já o clima tem uma grande interferência, pois as nuvens atrapalham diretamente na irradiação solar. Portanto, o potencial de implementação da energia solar varia entre os países. O mapa abaixo (Figura 6) mostra o PVout, que consiste na razão entre a energia obtida (kWh) e a potência instalada (kWp), e com isso podemos estimar a eficiência e a produtividade das células solares em cada país [9].



Figura 6: Potência Produzida (PVout) por país [9].

Cruzando os dados do PVout (potência produzida) com a capacidade instalada per capita, obtém-se os mercados que estão investindo significativamente em energia solar, os mercados com potencial, porém inexplorados, os mercados influenciados por incentivos fiscais e políticos, ou seja, em processo de exploração, e os mercados com pequeno potencial, geralmente locais nublados a maior parte do ano e frios (Figura 7) [9].



Figura 7: Países categorizados em diferentes mercados [9].



Por fim, é preciso abordar o custo nivelado de eletricidade (LCOE), que consiste no custo médio de geração de eletricidade para um gerador ao longo da sua vida útil, e serve para comparar o custo dos diferentes métodos de produção de energia. O cálculo do LCOE é dado pela equação (1):

$$LCOE = \frac{custos \, durante \, a \, vida \, util \, do \, gerador}{quantidade \, de \, energia \, produzida \, pelo \, geradordurante \, a \, vida \, util} = \frac{\sum_{t=1}^{n} \frac{lt + Mt + Ft}{(1+r)^{t}}}{\sum_{t=1}^{n} \frac{Et}{(1+r)^{t}}} (1)$$

Na qual: It é o Investimento no ano t; Mt é o custo de operação e manutenção no ano t; Ft é o custo com combustível no ano t; Et é a energia elétrica gerada no ano t; r é a taxa de desconto e n é a vida útil do sistema.

Comparativamente pode-se observar pelo gráfico abaixo que a energia solar, é a melhor opção de se investir em diversos países, entretanto, em países onde não há abundância solar a melhor opção é a eólica [10].



Figura 8: Comparação entre diferentes fontes de energia, dos diferentes custos da energia nivelado [10].

Dessa forma, o presente trabalho se propõe a contribuir com o estudo das células solares orgânicas, pois essa é uma tecnologia ainda recente, promissora e com diversos fatores a serem explorados do ponto de vista científico e tecnológico. As células solares orgânicas (OPVs) oferecem diversas vantagens potenciais sobre as tecnologias fotovoltaicas tradicionais, como a possibilidade de fabricação em substratos flexíveis, transparência e menores custos de produção. Além disso, elas apresentam um menor impacto ambiental devido ao uso de materiais menos tóxicos.

Os objetivos deste estudo estão divididos em objetivos gerais e específicos, conforme detalhado a seguir:

1.1.Objetivos gerais

Esse trabalho teve como objetivos principais a fabricação, caracterização e comparação de células fotovoltaicas orgânicas (OPVs) com diferentes camadas geradoras de carga baseadas nos materiais orgânicos P3HT e F8T2.



- Dominar as técnicas de deposição de filmes finos a partir de materiais em solução ou em pó;
- Caracterizar os filmes finos morfologicamente utilizando o perfilômetro (instrumento que mede a espessura e a rugosidade de filmes finos);
- Caracterizar e comparar os dispositivos OPVs fabricados.



Neste capítulo, serão apresentados os conceitos gerais diretamente relacionados aos objetos de estudo deste trabalho, as células fotovoltaicas. Nesse capítulo, será apresentada uma breve introdução sobre Eletrônica Orgânica e semicondutores orgânicos e, sem seguida, as OPVs e seu princípio de funcionamento, fabricação e caracterização.

2.1. Eletrônica orgânica e semicondutores orgânicos

A Eletrônica Orgânica (EO) tem sido consolidada nos últimos anos como uma possível revolução tecnológica para a indústria elétrica e eletrônica, capaz de substituir semicondutores inorgânicos por semicondutores orgânicos (SO), apresentando resultados próximos – em alguns casos melhores – do que a eletrônica convencional que conhecemos até hoje [11,12]. O fato de ser mais eficiente em termos energéticos, demandar menos recursos físicos na produção e gerar menos resíduos de descarte faz da EO uma candidata atraente para a produção de dispositivos e peças eletrônicas usadas em aparelhos eletrônicos do dia a dia: diodos, transistores, sensores fotovoltaicos, entre outros, todos tendo como protagonista principal os semicondutores orgânicos [13].

Os materiais em geral podem ser classificados de acordo com sua condutividade elétrica: como isolantes, condutores e semicondutores. Estes últimos são de especial interesse tanto para a física quanto para a ciência dos materiais, pois, em função de diferentes condições (temperatura, radiação incidente, campo elétrico, campo magnético), podem se comportar como condutores ou como isolantes, o que os torna ideais para o desenvolvimento de uma ampla gama de aplicações. Graças ao acréscimo de novas famílias de materiais, hoje também podemos classificar os próprios semicondutores como inorgânicos ou orgânicos. Os inorgânicos têm como principais expoentes o silício e o germânio. Estes têm seu comportamento explicado pela física do estado sólido, através do movimento de portadores de carga em uma rede cristalina, com a dopagem de portadores de carga do tipo n (elétrons) ou tipo p (buracos), podendo ter sua mobilidade aumentada ou diminuída através do semicondutor [14,15]. No entanto, esse tipo de semicondutor apresenta algumas desvantagens, como maiores níveis de contaminação ambiental em sua produção, alto custo e métodos de fabricação complexos [16].

Por outro lado, os semicondutores orgânicos são materiais compostos principalmente por carbono e outros elementos como hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. Estes operam com base nos princípios da condutividade eletrônica e na formação de junções de materiais do tipo p e n. A junção p-n cria uma barreira de potencial entre as duas regiões, permitindo o controle do fluxo de carga e a criação de diferentes propriedades elétricas em cada região.

Eles podem ser classificados em duas categorias principais de acordo com sua estrutura molecular: pequenas moléculas e polímeros (Figura 9) [17]. As pequenas moléculas são compostos orgânicos individuais com baixo peso molecular. Dentro deste grupo, podem ser citados derivados da família das ftalocianinas, pentacenos e antracenos.

Por outro lado, os polímeros conjugados são compostos por longas cadeias de unidades repetitivas com uma estrutura química conjugada. Esses polímeros exibem menor condutividade elétrica em comparação com moléculas pequenas, mas são mais flexíveis quando depositados na forma de filmes finos. A conjugação e a presença de ligações duplas ou alternadas criam uma estrutura eletrônica especial que confere propriedades condutoras a esses polímeros. Entre os materiais mais reportados, podemos citar o poli(vinileno para-fenileno) (PPV), o poli(tiofeno) (P3HT) e o poli(fluoreno) (PF), entre outros [18].





Figura 9: Estrutura molecular de (a) polímeros conjugados e (b) pequenas moléculas.

2.2.Célula fotovoltaica orgânica (OPV)

2.2.1. Mecanismo de funcionamento de uma OPV

Uma célula fotovoltaica orgânica (OPV) apresenta grande potencial a facilidade de processamento em solução, a capacidade de ajustar propriedades eletrônicas (como o comprimento de onda absorvido) e a possibilidade de fabricação em mais baixa temperatura, inclusive à temperatura ambiente. Além disso, os materiais utilizados são relativamente baratos e leves. Embora as OPVs não sejam as células mais eficientes do mercado, se destacam pelo menor impacto ambiental [19].

Na eletrônica orgânica, os elétrons ocupam uma camada chamada HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), a camada mais alta ocupada por elétrons. Acima do HOMO, existem níveis de energia desocupados, sendo o mais baixo chamado LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Entre o HOMO e o LUMO, existe um *gap* (lacuna) conhecido como banda de energia proibida, onde nenhum elétron pode permanecer; qualquer elétron nesta região perderá energia e retornará ao HOMO [19].

O funcionamento das células solares orgânicas baseia-se no efeito fotovoltaico. Este efeito ocorre quando o material absorve a energia dos fótons da luz solar, fazendo com que os elétrons saltem do HOMO para o LUMO, criando um elétron excitado. Este elétron excitado move-se na banda de condução (LUMO) enquanto "buracos" (vacâncias de elétrons) se movem na banda de valência (HOMO) iniciando um fluxo de cargas que gera uma corrente elétrica utilizável. Este processo pode ser detalhado nas seguintes etapas (Figura 10):

I. Absorção de fótons

Os fótons são absorvidos pelo material doador com energia igual ou superior à diferença de energia entre o HOMO e o LUMO (Δ E). A energia dos fótons é suficiente para promover um elétron do HOMO para o LUMO, gerando uma vacância no HOMO.

II. Formação do éxciton



Imediatamente após a absorção de fótons, forma-se um éxciton, que é um par elétron-buraco. O éxciton é uma quase-partícula neutra que se desloca aleatoriamente e não é afetada pelo potencial aplicado na OPV.

III. Aproximação a interface

Para que o éxciton contribua para a geração de corrente, ele deve alcançar a interface entre o material doador e o receptor antes de ser aniquilado.

IV. Dissociação do éxciton

Na interface, o éxciton é dissociado em um elétron, que vai para o LUMO do material aceitador, e um buraco, que vai para o HOMO do material doador.

V. Transporte das cargas

Uma vez separadas, as cargas são transportadas pelo campo elétrico gerado pela tensão aplicada. O elétron é transportado pelo LUMO e extraído pelo cátodo, enquanto o buraco é transportado pelo HOMO e extraído pelo ânodo.



Figura 10: Esquema de funcionamento de uma célula solar orgânica.

Além disso, é importante destacar que as células solares orgânicas (OPVs) podem ser categorizadas em dois tipos: células de bicamada e células de heterojunção volumétrica (*Bulk Heterojunction*). Esta distinção é necessária porque os éxcitons só podem se dissociar na interface entre o material doador e o material aceitador e geralmente só podem se difundir aproximadamente 10 nm antes de decair de volta ao estado fundamental. Isso significa que, em células de bicamada, a camada ativa precisa ser muito fina para permitir uma eficiente dissociação dos éxcitons, mas isso pode comprometer a absorção adequada da luz. Se a camada for muito espessa, os éxcitons não conseguem alcançar a interface antes de decair, resultando em menor eficiência da célula [19].

As células de heterojunção volumétrica (também conhecidas como blendas) solucionam este problema ao misturar os materiais doador e aceitador em escala nanométrica. Essa mistura cria múltiplas interfaces dentro da camada ativa, permitindo que as interfaces estejam sempre a uma distância adequada para a dissociação dos éxcitons, ao mesmo tempo que mantém a espessura necessária para uma boa absorção da luz [19]. Como resultado, as células de heterojunção volumétrica geralmente apresentam eficiências maiores, como será discutido no capítulo de resultados. Na figura 11 pode-se observar um esquemático comparando os dois tipos de célula.



Figura 11: Esquemático da célula bicamada a direita e ao lado célula de hetero junção volumétrica [19].

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA

3. Materiais e Métodos Experimentais

Os dispositivos baseados em semicondutores orgânicos (SO) apresentam uma estrutura de camadas de filmes finos, com espessuras da ordem de nanômetros (nm). Estes filmes são depositados sobre um substrato que serve como base da estrutura, normalmente começando por um dos eletrodos, o ânodo, que facilita a entrada de um dos tipos de portadores de carga. Dentre as técnicas comuns de fabricação de filmes finos destacam-se o crescimento via solução e os métodos de evaporação.

No crescimento via solução, o filme fino é formado pela aplicação e subsequente evaporação ou secagem de uma solução líquida contendo os materiais necessários. Algumas das técnicas utilizadas neste processo incluem:

- *Spin-Coating*: Consiste na deposição de uma solução sobre um substrato giratório, distribuindo uniformemente o material através da força centrífuga [20].
- *Doctor-Blading*: Envolve a aplicação de uma solução líquida sobre o substrato usando uma lâmina para espalhar o material [21].
- *Slot Die Coating*: A solução é depositada sobre o substrato através de um cabeçote com fenda estreita (*slot*). O material é controlado e distribuído uniformemente enquanto o substrato se move, formando um filme fino contínuo [22].

Essas técnicas permitem depositar apenas um material por vez, o que pode tornar o processo de fabricação do dispositivo mais lento. Além disso, o controle da espessura dos filmes é mais complexo, e o solvente da camada seguinte deve ser ortogonal à camada subjacente, isto é, o solvente dissolve o polímero a ser depositado, mas não dissolve o polímero semicondutor depositado na camada anterior; dessa forma, é possível a deposição de vários filmes de polímeros evitando a dissolução ou danificação da camada pré-existente [23].

Ademais, a produção de filmes finos por evaporação permite a deposição de mais de um material simultaneamente. Neste método, os materiais são evaporados sobre um substrato a partir das fases líquida ou sólida (geralmente em forma de pó), sendo levados para a fase de vapor antes da deposição [24].

As técnicas de evaporação, recebem especial atenção neste trabalho devido à quantidade de camadas depositadas. Entre os parâmetros importantes para a evaporação de filmes finos, destacam-se:

- Pressão na Câmara de Deposição: A pressão deve ser rigorosamente controlada para garantir a uniformidade da deposição e diminuir a contaminação da deposição por impurezas.
- Taxa de Deposição: A taxa com que os materiais são depositados deve ser consistente para formar camadas uniformes.
- Temperatura: A temperatura precisa ser mantida dentro de faixas específicas para evitar a degradação dos materiais e assegurar a qualidade do filme.

A complexidade e a necessidade de controle preciso desses parâmetros fazem da técnica de evaporação uma opção desafiadora, mas potencialmente mais eficiente para a fabricação de dispositivos baseados em semicondutores orgânicos.

Neste capítulo serão detalhados os materiais utilizados para a fabricação de nossos dispositivos.

DEE DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA **3.1.Materiais**

3.1.1. PEDOT

O PEDOT (poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poliestireno sulfonato) é um material frequentemente utilizado na produção de OPVs, atuando como uma camada transportadora de buracos (CTB). Este material é amplamente utilizado devido à sua facilidade de processamento e ao fato de seu principal solvente ser a água, um solvente verde (atóxico), que resulta em menor impacto ambiental comparado a solventes orgânicos polares. Além disso, o PEDOT é um material de baixo custo e transparente na região da luz visível, não interferindo significativamente na absorção de luz pela camada ativa [25].

A função trabalho do PEDOT AL4083 [26] utilizado neste trabalho é de -5,0 eV e sua viscosidade varia de 5 a 12mPa.s. Este material deve ser armazenado em um local com temperatura controlada entre 3-5°C. Para ser um bom transportador de buracos, o material deve ter alta condutividade, permitindo o transporte eficiente de elétrons. Caso contrário, a baixa condutividade resultaria em um fator de preenchimento reduzido, afetando diretamente o desempenho da célula. As camadas dos dispositivos devem ter uma boa compatibilidade energética entre si para permitir o transporte eficiente de elétrons. O PEDOT utilizado neste trabalho foi escolhido por sua boa combinação com os níveis de energia do dispositivo, embora sua baixa condutividade influencie negativamente o fator de preenchimento das células fabricadas. A estrutura molecular do PEDOT pode ser observada na Figura 12.



Figura 12: Molécula do PEDOT [26].

Neste trabalho, a solução de PEDOT foi diluída em uma proporção de 1:1 com álcool isopropílico. Após isso, a solução foi filtrada com um filtro PES de 0,45 µm para ser depositada por *blade coating*. Para o *spin coating*, o PEDOT foi diluído em água destilada na proporção de 1:1 e, em seguida, filtrado com um filtro PES de 0,45 µm.

Todas as soluções utilizadas nesse trabalho têm validade de 24 horas depois de serem produzidas, após esse período a solução é descartada.

3.1.2. F8T2 e F8T2:C60

O F8T2 (poli(9,9-dioctilfluoreno-alt-bitiofeno)) é um polímero semicondutor que, apesar de não ser amplamente explorado para a fabricação de OPVs, é frequentemente utilizado na eletrônica orgânica, sendo considerado promissor devido à sua maior mobilidade eletrônica com relação ao P3HT e resistência à oxidação. O F8T2 absorve oticamente na região de 400 nm a 500 nm, tornando-o excelente para misturas com aceitadores de elétrons na região espectral complementar a região de absorção, dessa forma estendendo a faixa de energia absorvida do espectro solar [27, 28]. A Figura 13 mostra a curva de absorção do F8T2 e sua representação molecular.





Figura 13: (a) Absorção do F8T2 e (b) sua representação molecular [26, 27].

Os níveis de energia do F8T2 são: HOMO = -5,5 eV e LUMO = -3,1 eV.

Neste trabalho, a solução de F8T2 foi preparada com uma concentração de 4,5 mg/mL em clorofórmio.

O C60 é um aceitador de elétrons da classe dos fulerenos, moléculas esferoidais estáveis formadas exclusivamente por átomos de carbono. A molécula de C60 (Figura 14), composta por 60 átomos de carbono, é tão significativa que sua descoberta rendeu o Prêmio Nobel de Química em 1996 [29]. O C60 é feito para ser evaporado termicamente, assim como o C70.

Níveis de energia do C60: HOMO = -6,1 eV, LUMO = -4,5 eV.



Figura 14: Molécula do C60 [29].

O C70 (Figura 15) é um fulereno e atua como aceitador de elétrons com absorção na região de comprimentos de onda UV e visível [30].

Possui níveis de energia: HOMO = -6,2 eV e LUMO = -4,6 eV.



Figura 15: Molécula do C70. [30]



As moléculas de C60 e C70 foram depositadas por evaporação.

3.1.3. P3HT E P3HT:PCBM

O P3HT (poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) regioregular) é um polímero doador de elétrons amplamente utilizado em células solares devido ao seu baixo *gap* de energia. O P3HT é responsável por absorver a luz emitida pelo simulador solar, com um pico de absorção em torno de 500 nm (Figura 16) [31, 32].

Níveis de energia do P3HT são: HOMO = -5,2 eV, LUMO = -3,2 eV.

Neste trabalho, a solução de P3HT foi feita com uma concentração de 4,5 mg/mL em clorofórmio.



Figura 16: (a) Absorção do P3HT e (b) sua representação molecular [31, 32].

O PCBM (Figura 17) é um dos aceitadores de elétrons mais utilizados em OPVs. Trata-se de uma versão solúvel do C60, permitindo sua deposição por técnicas de filmes molhados como *spin ou blade coating*. A solubilidade do PCBM em solventes comuns para polímeros doadores permite a formação de uma blenda (mistura de dois materiais), resultando em uma heterojunção mais eficiente eletricamente [33].

Níveis de energia do PCBM: HOMO = -6,1 eV, LUMO = -3,7 eV [33].



Figura 17: Molécula do PCBM. [33]

Neste trabalho, foi preparada uma solução de P3HT: PCBM na proporção de 30 mg/mL:24 mg/mL em 3mL de clorofórmio.

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA **3.2.Métodos de fabricação**

3.2.1. Blade coating

A técnica de blade coating é uma abordagem mais recente para a deposição de filmes a partir de soluções, amplamente utilizada na fabricação de OPVs em diversos laboratórios ao redor do mundo. No entanto, no Brasil, essa técnica é pouco explorada, principalmente porque o equipamento *Blade Coater* começou a ser fabricado nacionalmente apenas recentemente pela empresa Autocoat, com o modelo *Blade Coater* BBC-02. Apesar dessa técnica ser recente no Brasil, o LOEM se destaca como pioneiro no aperfeiçoamento desse método de deposição no país [34].

Neste trabalho, foi utilizada a técnica de *blade coating* para produzir filmes de PEDOT. O processo consiste em depositar a solução diretamente na lâmina com uma pipeta e, em seguida, usar a lâmina para espalhar a solução uniformemente sobre o substrato. A altura da lâmina em relação ao substrato e a velocidade de movimento podem ser ajustadas para obter diferentes espessuras de filme. Após a deposição, o substrato é colocado em uma chapa aquecedora para realizar o processo de *annealing* (cura) do filme Uma vantagem significativa do blade coating é que ele utiliza consideravelmente menos solução em comparação com o spin coating. No entanto, essa técnica requer o uso de um substrato de sacrifício posicionado após a amostra a ser depositada. Isso ocorre porque o método arrasta o excesso de solução para a borda inferior do substrato, criando um refluxo onde a espessura é bem maior do que a desejada, o que faz com que essa parte do substrato seja inutilizável. Além disso, este método é potencialmente escalável para a indústria, pois permite a deposição sequencial de filmes em vários substratos simultaneamente, algo que não é possível com o *spin coating*. Essa escalabilidade torna o *blade coating* uma técnica promissora para a produção em larga escala de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. A Figura 18 apresenta um esquema do funcionamento do *blade coating* e a Figura 19 mostra o equipamento utilizado.



Figura 18: Representação por etapas da deposição por blade coating [36].

Observa-se na Figura 18 que, antes da deposição do PEDOT, é necessário preparar a superfície para receber o filme. Este procedimento inicia-se com a limpeza do substrato de vidro, utilizando-se um lenço específico para sala limpa (composição de 55% celulose e 45% poliéster) umedecido com acetona. Em seguida, os substratos são imersos em uma cuba com acetona e submetidos à ultrassonificação por 15 minutos. Após esse processo, os substratos são transferidos para uma cuba contendo álcool e novamente submetidos à ultrassonificação por mais 15 minutos. Completada a etapa de limpeza, os substratos são secos com uma pistola de nitrogênio e, posteriormente, colocados em uma câmara de ozônio a 100°C durante 15 minutos, com o objetivo de melhorar a adesão do PEDOT. Após este período, os substratos estão prontos para a deposição do filme.



Figura 19: Foto do Blade Coater utilizado dentro da sala limpa do LOEM.

Neste estudo, o PEDOT foi depositado por meio da técnica de *blade coating* para fabricar a camada do dispositivo com F8T2, seguindo a seguinte receita: 10 µL de solução de PEDOT do fabricante Heraeus diluída em álcool isopropílico ultrapuro do fabricante Sigma, em proporções de 1:1. Foi utilizada uma lâmina cilíndrica com altura de 0,100 mm entre a lâmina e o substrato, velocidade de varredura de 20 mm/s e temperatura de 80 °C. O resultado obtido foi uma espessura de 420 Å, com um erro percentual de 5% em relação à espessura desejada. Foram realizadas no mínimo 8 medidas de espessura por substrato, ajustando diversas receitas até alcançar a formulação ideal. Esse procedimento foi repetido para todos os outros filmes depositados necessários para a fabricação dos dispositivos.

3.2.2. Spin coating

A técnica de deposição por *spin coating* foi utilizada nesta pesquisa para a deposição das camadas de PEDOT, F8T2, P3HT e PCBM. Esta técnica é amplamente reconhecida e consolidada na produção de filmes finos devido à sua simplicidade e eficácia. O processo consiste em depositar uma solução sobre o substrato utilizando uma seringa ou pipeta. Em seguida, o substrato é preso por uma bomba de vácuo e colocado em rotação.

A velocidade de rotação do substrato é controlada para obter diferentes espessuras de filme: quanto maior a velocidade, menor a espessura do filme, e geralmente, a rugosidade do filme é reduzida em altas velocidades [37]. Isso ocorre devido à força centrípeta, que, combinada com o arrasto viscoso e a tensão superficial, promove a distribuição homogênea da solução sobre o substrato. Após a rotação, o substrato é aquecido para remover o excesso de solvente, deixando apenas o material desejado. Esse processo de aquecimento é conhecido como *annealing*. A Figura 20 apresenta um esquema ilustrativo desse processo:



Figura 20: Representação por etapas da deposição por spin coating [37]

As receitas utilizadas nesse trabalho para deposição de filmes por spin coating foram:

- PEDOT: A solução foi depositada sobre o substrato com uma seringa, cobrindo toda a superfície. O substrato foi então girado a 3000 rpm por 40 segundos, resultando em um filme de 50 nm de espessura. Após a deposição, o filme foi tratado termicamente a 120°C por 15 minutos em uma chapa aquecedora.
- P3HT: Dentro da *glove box*, 100 µL de solução de P3HT foi depositada e o substrato foi submetido a rotação de 1500 rpm por 60 segundos, resultando em um filme de 30 nm de espessura. Após a deposição, os contatos foram limpos com um cotonete embebido em clorobenzeno.
- F8T2: Fora da *glove box*, 100 µL de solução de F8T2 foi depositada e o substrato foi rotacionado a 900 rpm por 70 segundos, resultando em um filme de 30 nm de espessura. Após a deposição, os contatos foram limpos com um cotonete embebido em clorobenzeno.
- P3HT: PCBM: Dentro da *glove box*, 100 µL de solução de P3HT foi depositada e o substrato foi rotacionado a 1500 rpm por 60 segundos, resultando em um filme de 50 nm de espessura.

3.2.3. Evaporação térmica resistiva

Pertencente à família das técnicas de deposição física de vapor (PVD), a evaporação térmica é amplamente utilizada para a produção de filmes finos e revestimentos. Este método consiste na evaporação de um material sólido em forma de vapor e sua subsequente deposição em um substrato. O processo inicia com o material a ser depositado, que é colocado em um crisol ou cadinho resistente ao calor. Mediante a aplicação de uma corrente elétrica, a temperatura do cadinho aumenta devido ao efeito Joule, causando a evaporação do material. O vapor gerado se desloca até o substrato, onde se condensa, formando o filme fino. Este procedimento ocorre em uma câmara de alto vácuo controlado, o que elimina interferências com gases presentes no ambiente e aumenta a eficiência da deposição [38]. Na Figura 21, é apresentado um esquema ilustrativo de um cadinho aquecido. À medida que a temperatura aumenta, o material transita da fase condensada para a fase vapor e, ao atingir o substrato ou alvo, retorna à fase condensada, formando o filme fino.





Figura 21: Diagrama representativo da técnica Deposição por evaporação termorresitiva (DET).

Os níveis de vácuo precisam ser mantidos elevados, na ordem de 10⁻⁶ Torr, para que as moléculas de vapor possam percorrer distâncias maiores antes de colidir com moléculas de gás, evitando interferências na deposição e garantindo a pureza do filme.

O Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Molecular (LOEM), dispõe de uma *Glove Box* da marca MBraun (Figura 22) que controla os níveis de contaminação por água e oxigênio, assegurando que as condições atmosféricas não prejudiquem os materiais orgânicos. Integrada à *Glove Box*, há uma câmara de deposição a vácuo da marca Leybold, modelo Univex 300, que atinge altos níveis de vácuo, na ordem de 10⁻⁷ Torr. A câmara de deposição térmica resistiva está equipada com duas bombas: uma bomba mecânica e uma bomba turbo. A primeira bomba é responsável por criar um pré-vácuo, alcançando aproximadamente 10⁻² Torr. Após atingir este nível, a bomba turbo é acionada para alcançar o vácuo final especificado anteriormente. O sistema é equipado com dois sensores INFICON (modelo XCINFICON, ver Figura 23) com precisão de 0,001 Å/s, permitindo medir a taxa de deposição (Tx) e controlar a espessura dos filmes depositados.



Figura 22: Sistemas de *Glove Boxes* MBraun disponíveis no LOEM.

DEE DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA

O sistema possui duas fontes de corrente conectadas às cinco posições de cadinhos disponíveis para a construção de dispositivos. A Figura 23 apresenta uma foto da câmara de vácuo aberta onde é possível observar as máscaras de deposição, para diferentes padrões de filmes nos substratos, os sensores de espessura depositada e as cinco posições dos cadinhos, onde são colocados os materiais.



Figura 23: Câmara de vácuo disponível no LOEM. As setas indicam as máscaras de deposição, os sensores que recebem as informações de taxa e espessura de deposição; as marcações brancas indicam as posições em que os cadinhos são colocados.

Para garantir a precisão da quantidade de material depositado por camada, é necessário realizar uma calibração antes da deposição. O principal parâmetro de ajuste utilizado para essa calibração é o *Tooling Factor* (TF), que está associado à diferença geométrica entre a posição do sensor e o substrato na câmara. O procedimento de calibração envolve aquecer o material e depositar uma certa quantidade utilizando um TF inicial ($TF_{Inicial}$) de 100%, um parâmetro ajustável no equipamento de deposição. Após a deposição, a espessura do material mostrada na tela da máquina ($d_{nominal}$) é obtida. Em seguida, a espessura real do filme é medida por meio da técnica de Perfilometria (ver Seção 3.3.1), resultando no valor real d_{Real} . O novo valor do TF (TF_{novo}) é então calculado utilizando a equação 2:

$$TF_{Novo}(\%) = \frac{d_{Real}}{d_{nominal}} \cdot TF_{Inicial} \quad (2)$$

Este procedimento garante que o material seja depositado com precisão conforme as especificações desejadas.

Neste trabalho os materiais evaporados foram os seguintes:

- C60: Evaporado com uma corrente de 68 A, à uma taxa de 0,5 Å/s e com o tooling fator 47,6% resultando em uma espessura de 40 nm.
- C70: Evaporado com uma corrente de 77 A, à uma taxa de 0,4 Å/s e com o tooling fator 47,6% resultando em uma espessura de 30 nm.



3.3.1. Perfilometria de filmes finos

Medir características geométricas, como espessura, é essencial na caracterização de filmes finos. Tanto para determinar o *Tooling Factor* da deposição, esse sendo essencial para o crescimento adequado dos filmes finos evaporados quanto para calibrar filmes molhados como os produzido pelo *blade* e pelo *spin coating*. No LOEM, foi utilizado o Perfilômetro Veeco Dektak 150, que permite medidas de rugosidade e espessura de filmes depositados em escala nanométrica. O equipamento mede a diferença entre superfícies (uma de referência e outra com o filme depositado) utilizando uma agulha diamantada com um sensor no terminal que acompanha a topografia da amostra. O *software* então fornece o valor da altura, equivalente à espessura da camada.

Tabala 1. Fanagauras nova sovastavização do DEDOT

Na tabela 1 se encontram as medidas feitas para a calibração do PEDOT.

Molécula orgânica PEDOT:PSS						
400 Å						
370 Å						
400 Å						
420 Å						
400 Å						
440 Å						
430 Å						
440 Å						
455 Å						
420 Å						

A calibração de espessura consiste em uma média dos valores medidos que serão relacionados a receita utilizada na deposição do filme medido. A partir disso, se calibra a espessura desejada e se reproduz a receita algumas vezes para atestar sua reprodutibilidade, também fazer uma inspeção visual para buscar por possíveis problemas oriundos da deposição. A Figura 24 mostra o equipamento utilizado.



Figura 24: Foto do perfilometro

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA

3.3.2. Simulador solar

Um simulador solar é um dispositivo que emite luz com uma irradiância semelhante à do sol, permitindo medidas precisas sem depender das condições climáticas, pois como já foi abordado as condições climáticas do dia, como nuvens, afetam consideravelmente a performance geral do dispositivo. Os simuladores solares produzem uma irradiância padrão de 1 sol (100 mW/cm²) utilizando o espectro de referência AM1.5G. O AM1.5 indica uma massa de ar de 1.5, que representa a quantidade de luz solar que passa através da atmosfera em um ângulo zenital solar de $\theta_s = 0^\circ$. O g por sua vez, corresponde ao padrão de medição na superfície da terra (global) [39].

A Figura 25 apresenta o espectro de irradiância solar:



Figura 25: Espectro de irradiação solar [39].

ELÉTRICA A massa de ar e o ângulo zenital solar são relacionados através da equação 3 [39]:

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA

$$AM = \frac{1}{\cos \theta_s} \quad (3)$$

No LOEM foi utilizado o simulador solar HAL-320, que emite luz entre 350 nm e 1100 nm, possui um filtro AM 1.5G e irradia uma área de 50 mm por 50 mm. Esse simulador usa uma lâmpada e lentes colimadoras para focalizar a área iluminada. A Figura 26 mostra que a partir de 750 nm o simulador solar começa a apresentar um ruído considerável em sua emissão e a Figura 27 é uma foto do equipamento utilizado.



Figura 26: Espectro de emissão do simulador solar HAL-320 [40].



Figura 27: Foto do simulador solar HAL -320.

3.3.3. Medida corrente-tensão (I/V)

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA

A medida I/V é crucial para avaliar o desempenho de uma célula solar, permitindo extrair dados sobre a eficiência de conversão de energia (PCE) e o fator de preenchimento (FF). A eficiência da célula solar (PCE também chamada de η) indica a capacidade de transformar luz solar em energia elétrica, calculada multiplicando-se a tensão de circuito aberto (Voc), a densidade de corrente de curto-circuito (Jsc) e o fator de preenchimento (FF), e dividindo-se pela potência irradiada na célula solar (Pin) [41, 42]. A relação é descrita pela equação (4).

$$PCE = \frac{Pout}{Pin} = \frac{J_{sc} * V_{oc} * FF}{P_{in}} \quad (4)$$

Por convenção, o valor de Pin para medição de células solares na Terra é de 1 sol (1 kW/m²).

A curva J/V é derivada da medida I/V e consiste em dividir a corrente produzida pela célula solar (I) medida pela área ativa da célula. Isso gera a curva de densidade de corrente-tensão (J/V) que é utilizada para obter o fator de preenchimento e a eficiência de conversão de energia.

O fator de preenchimento é uma métrica crucial na avaliação de células fotovoltaicas, e é definido pela razão entre a potência máxima real, medida durante a caracterização da curva J/V, e a potência máxima teórica, que a célula poderia atingir em condições ideais. Para calcular este fator, multiplica-se a tensão e a densidade de corrente máxima real, obtidas da célula, e divide-se esse produto pelo produto da tensão de circuito aberto (tensão máxima teórica) e da densidade de corrente de curto-circuito (densidade de corrente máxima teórica) [42].

Assim, o fator de preenchimento quantifica a eficiência da célula ao converter a potência máxima teórica em potência utilizável, desconsiderando influências externas como degradação devido à passagem de corrente, aquecimento, e fuga de corrente, que impactam a performance da célula. A equação do fator de preenchimento pode ser expressa através da equação 5.

$$FF = \frac{J_{mp} * V_{mp}}{J_{sc} * V_{oc}}$$
(5)

Onde:

- J_{mp} é a densidade de corrente no ponto de potência máxima.
- V_{mp} é a tensão no ponto de potência máxima.

A Figura 28 mostra um exemplo ilustrativo de um gráfico JV com os pontos importantes para o cálculo das equações mencionadas anteriormente.





Figura 28: Exemplo de uma curva JV de uma célula fotovoltaica [42].

A figura 28 mostra que a curva I-V (convertida em J-V pela divisão pela área ativa) é medida no quarto quadrante. Isso ocorre porque a célula fotovoltaica deve fornecer energia a uma carga externa. Dispositivos com curvas no quarto quadrante são dispositivos ativos, onde corrente e tensão têm polaridades opostas. Em tais dispositivos, como células solares, a energia elétrica é gerada enquanto operam nesse quadrante, fazendo com que a fonte de tensão funcione como um dissipador de energia. Assim, no caso das células solares, a potência é negativa devido ao produto de uma corrente negativa e uma tensão positiva [43].

A seguir será apresentada a estrutura dos dispositivos OPVs com melhor eficiência fabricados no LOEM, utilizando diferentes materiais.

3.4. Arquitetura dos dispositivos fabricados

No primeiro dispositivo (Figura 29), utilizamos PEDOT como transportador de buracos, seguido de P3HT como camada doadora de elétrons. Em seguida, foi depositado C70 como camada aceitadora de elétrons, e, por fim, utilizamos o alumínio como eletrodo para fazer o contato elétrico. Ao lado da representação por camadas de cada dispositivo, temos o diagrama de energia rígido com os respectivos níveis de energia HOMO e LUMO dos materiais orgânicos utilizados.



Figura 29: (a) Arquitetura do dispositivo com P3HT e (b) diagrama rígido de energia.

No segundo dispositivo (Figura 30), foi utilizado PEDOT como transportador de buracos. Em seguida, o F8T2, um material pouco utilizado em OPVs, mas muito promissor, como camada doadora de elétrons. Depois, foi depositado C60 como camada aceitadora de elétrons e, por fim, alumínio como eletrodo para fazer o contato elétrico.



Figura 30: (a) Arquitetura do dispositivo com F8T2 e (b) diagrama rígido de energia.

No último dispositivo (Figura 31), foi utilizada uma blenda de P3HT com PCBM, onde o P3HT atua como doador de elétrons e o PCBM como aceitador. Essa configuração foi escolhida para testar sua eficiência, pois, de acordo com a literatura científica, blendas de materiais tendem a ser mais eficientes do que quando eles são depositados separadamente.





Figura 31: (a) Arquitetura do dispositivo com a blenda P3HT: PCBM e (b) diagrama rígido de energia.

Futuramente, testes com mais camadas deverão ser realizados para aprimorar ainda mais essa eficiência.

Por fim, na figura 32, podemos observar o esquema de um dispositivo. Neste esquema, o retângulo vermelho representa os polímeros orgânicos depositados por meio de filmes molhados, enquanto o retângulo cinza indica a deposição de filmes evaporados. Além disso, é possível notar que o ITO e o alumínio funcionam como eletrodos nos dispositivos, sendo o ITO o cátodo, responsável pelo fluxo de cargas positivas, e o alumínio o ânodo, responsável pelo fluxo de cargas negativas.



Figura 32: Substrato de vidro ITO com dimensões 15 x 25. Em cada substrato fabricamos 3 dispositivos.



4. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão abordados os resultados dos OPVs construídos com suas diferentes camadas aceitadoras e doadoras de carga. O capítulo se desenvolverá apresentando os resultados individuais de cada dispositivo.

Os resultados do dispositivo de P3HT, um material amplamente utilizado, mas que atualmente não é tão eficiente quanto outros materiais mais novos. Este dispositivo apresentou uma eficiência de conversão de energia de 1,12%, com um fator de preenchimento de 44%. Isso indica que o valor máximo teórico que esta célula poderia atingir é 44%.



Figura 33: Curva JV dispositivo de P3HT

Voc	Icc	Jsc	I _{MP}	J _{MP}	V _{Mp}	P _{MP}	P _{MAXTeorico}		
(V)	(µA)	(mA/cm²)	(µA)	(mA/cm)	(V)	(mW/cm²)	(mW/cm²)	FF	ŋ(%)
0,45	-399	-5,70	-261,8	-3,74	0,3	-1,12	-2,57	0,44	1,12%

Em seguida, foi fabricado um dispositivo com F8T2, um material mais novo e energeticamente mais eficiente. Como resultado, a eficiência de conversão foi de 1,2%, com um fator de preenchimento de 54%. As discrepâncias no fator de preenchimento entre células de F8T2 e P3HT se deve as diferentes características intrínsecas de cada material.





Figura 34: Curva JV dispositivo de F8T2

Tabela 3: Resultados da célula solar com F8T2

Voc	Icc	Jsc	I _{MP}	J _{MP}	V _{Mp}	P _{MP}	P _{MAXTeorico}		
(V)	(µA)	(mA/cm²)	(μΑ)	(mA/cm)	(V)	(mW/cm²)	(mW/cm²)	FF	η(%)
0,9	-44,7	-2,49	-52,2	-1,74	0,7	-1,22	-2,24	0,54	1,22%

O terceiro dispositivo foi fabricado com uma blenda de P3HT e PCBM. Este dispositivo apresentou a maior eficiência, com 1,65%. Embora os materiais do primeiro dispositivo e deste sejam praticamente idênticos, a principal diferença é um ramo adicional no PCBM em comparação com o C60, o que torna o PCBM solúvel. Apesar da maior eficiência, o fator de preenchimento foi o menor, sugerindo que podemos otimizar mais essa estrutura adicionando diferentes camadas para facilitar a transferência de cargas, aumentando assim a eficiência e o fator de preenchimento.





Figura 35: Curva JV dispositivo da blenda P3HT:PCBM

Tabela 4: Resultados da célula	solar com a blenda P3HT:PCBM
--------------------------------	------------------------------

Voc	Icc	Jsc	I _{MP}	Јмр	V _{Mp}	P _{MP}	P _{MAX_{Teorico}}		
(V)	(µA)	(mA/cm²)	(μΑ)	(mA/cm)	(V)	(mW/cm²)	(mW/cm²)	FF	η(%)
0,55	-522	-7,46	-330,4	-4,72	0,35	-1,65	-4,11	0,40	1,65%

Os resultados demonstram que, apesar das variações de eficiência e fatores de preenchimento, há um potencial significativo para otimização. A melhoria contínua dos processos de fabricação e a exploração de novas combinações de materiais poderão aumentar a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos desenvolvidos no laboratório.

DEE DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA 5. Conclusões

As células fotovoltaicas orgânicas (OPVs) baseadas em P3HT, F8T2, C60, C70 e PCBM fabricadas no laboratório do LOEM representam um passo inicial crucial para a fabricação de dispositivos fotovoltaicos com múltiplas camadas absorvedoras. Essas camadas são capazes de absorver diferentes partes do espectro de emissão da luz solar, aumentando a eficiência na captação de energia.

A célula solar baseada em P3HT e C60 foi a menos eficiente das três fabricadas, com uma eficiência de 1,12%. No entanto, esse material é um dos precursores das células fotovoltaicas, o que significa que, apesar de ser muito confiável devido à sua vasta utilização em células fotovoltaicas, ele é considerado ultrapassado quando comparado com materiais mais modernos. Por exemplo, o F8T2 demonstrou maior eficiência, com 1,22%, e um fator de preenchimento maior, de 54% em comparação com 44% do P3HT, indicando que consegue atingir eficiências de conversão superiores ao P3HT. No entanto, essas células são bicamadas, o que faz com que parte da energia de conversão não seja explorada como nas células feitas com uma blenda.

A célula solar composta pela blenda de P3HT e PCBM alcançou a maior eficiência de conversão de energia, com um valor de 1,65%. Isso se deve ao aumento da área de interface entre o material doador e o material aceitador de elétrons [44]. Podemos observar que, apesar de essa célula ser a mais eficiente, o fator de preenchimento é o menor entre as três, com 40%, o que demonstra que ela pode ser melhorada para aumentar seu fator de preenchimento, o que por sua vez, aumentaria ainda mais a eficiência de conversão.

Embora os dispositivos atuais não apresentem eficiências muito altas, eles marcam o início promissor das pesquisas em células solares orgânicas no laboratório. Estes resultados demonstram que tanto as estruturas das células quanto o processo de fabricação podem ser significativamente otimizados.

Além disso, futuros esforços se concentrarão não apenas na otimização da eficiência dos dispositivos em substratos de vidro, mas também na melhoria de seu desempenho em substratos flexíveis. Este tipo de substrato, devido às suas irregularidades materiais, tende a apresentar eficiências menores. Superar esses desafios será fundamental para ampliar as aplicações práticas das células solares orgânicas, tornando-as mais viáveis para diversas utilizações.



[1] Fundamental Research Needs in Organic Electronic Materials Executive Summary. [s.l:

s.n.]. Disponível em:

<https://www1.eere.energy.gov/buildings/publications/pdfs/ssl/bes_summary_june_2004.pdf>. Acesso em: 19 jun. 2024.

[2] SERI, M. et al. Toward Real Setting Applications of Organic and Perovskite Solar Cells: A Comparative Review. **Energy technology**, v. 9, n. 5, 10 abr. 2021.

[3] Célula fotovoltaica: O que é? Como funciona? | Guia completo. Disponível em:

<https://www.portalsolar.com.br/celula-fotovoltaica.html#ancora1>. Acesso em: 19 jun. 2024. [4] SUBTIL LACERDA, J.; VAN DEN BERGH, J. C. J. M. Diversity in solar photovoltaic energy: Implications for innovation and policy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 331– 340, fev. 2016.

[5] File: Price history of silicon PV cells since 1977.svg - Wikipedia. Disponível em:

<https://en.m.wikipedia.org/wiki/File:Price_history_of_silicon_PV_cells_since_1977.svg>. Acesso em: 1 jun. 2024.

[6] CHANDLER, D. Explaining the plummeting cost of solar power. Disponível em:

<https://news.mit.edu/2018/explaining-dropping-solar-cost-1120>.

[7] RODZIEWICZ, T.; ZAREMBA, A.; WACŁAWEK, M. Photovoltaics: solar energy resources and the possibility of their use. **Ecological Chemistry and Engineering S**, v. 23, n. 1, p. 9–32, 1 mar. 2016.

[8] **Solar photovoltaic electricity empowering the world**. [s.l: s.n.]. Disponível em:

<http://pvtrin.eu/assets/media/PDF/Publications/Other%20Publications/36.SolarGeneration6_2011.pd f>. Acesso em: 19 jun. 2024.

[9] ADMIN. **Solar potential by country**. Disponível em: <https://wemakeconsultores.com/en/solar-potential-by-country/>.

[10] Levelized cost of electricity. Disponível em:

<https://en.wikipedia.org/wiki/Levelized_cost_of_electricity>.

[11] ARMIN, A. et al. Thick junction broadband organic photodiodes: Thick junction broadband organic photodiodes with extremely low dark current. **Laser & photonics reviews**, v. 8, n. 6, p. 924–932, 2014.

[12] KIELAR, M. et al. Long-term stable organic photodetectors with ultra low dark currents for high detectivity applications. **Scientific reports**, v. 6, n. 1, 2016.

[13] FORREST, S. R.; THOMPSON, M. E. Introduction: Organic electronics and optoelectronics. **Chemical reviews**, v. 107, n. 4, p. 923–925, 2007.

[14] FRED SCHUBERT, E.; CHO, J.; KYU KIM, J. Light Emitting Diodes. Em: **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**. [s.l.] Elsevier, 2016.

[15] HUSEYNOVA, G. Inorganic versus organic semiconductors. **Material science & engineering international journal**, v. 4, n. 6, 2020.

[16] PARKS, H. G.; O'HANLON, J. F. The evolving role of defects and contamination in semiconductor manufacturing. **Microelectronics**, v. 24, n. 4, p. 313–327, 1993.

[17] ZHANG, Q. et al. Recent progress in emerging organic semiconductors. **Advanced materials** (Deerfield Beach, Fla.), v. 34, n. 22, p. e2108701, 2022.

[18] BRÜTTING, W. Organic Semiconductors. [s.l.] MDPI, 2015.

[19] Organic Photovoltaic (OPV) Cells | How Organic Solar Cells Work. Disponível em:

<https://www.ossila.com/pages/organic-photovoltaics-introduction?_pos=8&_sid=67ba38fa8&_ss=r>. Acesso em: 1 jun. 2024.

[20] MAMMERI, F. Nanostructured flexible PVDF and fluoropolymer-based hybrid films. Em: **Frontiers of Nanoscience**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 67–101.

[21] CHERRINGTON, R.; LIANG, J. Materials and deposition processes for multifunctionality. Em: **Design and Manufacture of Plastic Components for Multifunctionality**. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 19–51.



[22] Slot-Die Coating Theory, Design & Applications. Disponível em:

<https://www.ossila.com/pages/slot-die-coating-theory>.

[23] BAEG, K.-J. Polymer Dielectrics and Orthogonal Solvent Effects for High-Performance Inkjet-

Printed Top-Gated P-Channel Polymer Field-Effect Transistors. **ETRI Journal**, v. 33, n. 6, p. 887–896, 1 dez. 2011.

[24] REED, M. L.; FEDDER, G. K. Photolithographic Microfabrication. Em: **Micro Mechanical Systems -Principles and Technology**. [s.l.] Elsevier, 1998. p. 13–61.

[25] **PEDOT:PSS in Solar Cells**. Disponível em: <https://www.ossila.com/pages/PEDOT-pss-in-solar-cells?_pos=7&_sid=a37f3d94b&_ss=r>. Acesso em: 1 jun. 2024.

[26] **AI 4083 PEDOT:PSS**. Disponível em: <https://www.ossila.com/products/PEDOT-pss-ai-4083>. Acesso em: 1 jun. 2024.

[27] XU, X. et al. Luminescent and photovoltaic properties of poly(9,9-dioctylfluorene-co-bithiophene) in organic electronic devices. **Chinese science bulletin/Chinese Science Bulletin**, v. 57, n. 9, p. 970–975, 1 mar. 2012.

[28] **F8T2**. Disponível em: <https://www.ossila.com/products/f8t2?_pos=1&_sid=17d3fba29&_ss=r>. Acesso em: 1 jun. 2024.

[29] **C60, Fullerene**. Disponível em:

<https://www.ossila.com/products/c60?_pos=1&_sid=9adba2e44&_ss=r>. Acesso em: 20 jun. 2024. [30] **C70**. Disponível em: <https://www.ossila.com/products/c70?_pos=2&_sid=5671f8284&_ss=r>. Acesso em: 20 jun. 2024.

[31] XU, T. et al. Unlocking the potential of diketopyrrolopyrrole-based solar cells by a pre-solvent annealing method in all-solution processing. v. 6, n. 58, p. 53587–53595, 31 maio 2016.

[32] **P3HT**. Disponível em: <https://www.ossila.com/products/p3ht>. Acesso em: 20 jun. 2024.

[33]PCBM / PC61BM / PC60BM for Perovskite Solar Cells & OPVs. Disponível em:

<https://www.ossila.com/products/pcbm>.

[34] **Autocoat: Blade Coating | Filmes Finos**. Disponível em: <https://www.autocoat.com.br/blade-coating>. Acesso em: 20 jun. 2024.

[35] Thin Film Deposition | Comparing Coating Methods. Disponível em:

<https://www.ossila.com/pages/solution-processing-techniques-

comparison?_pos=1&_sid=67ba38fa8&_ss=r>. Acesso em: 1 jun. 2024.

[36] FREDERICHI, D.; SCALIANTE, M. H. N. O.; BERGAMASCO, R. Structured photocatalytic systems: photocatalytic coatings on low-cost structures for treatment of water contaminated with

micropollutants-a short review. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 28, n. 19, p. 23610–23633, 1 maio 2021.

[37] Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques. Disponível em:

<https://www.ossila.com/pages/spin-coating>.

[38] BASHIR, A. et al. Interfaces and surfaces. Em: **Chemistry of Nanomaterials**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 51–87.

[39] AM1.5 Spectrum | The Standard Solar Spectrum. Disponível em:

<https://www.ossila.com/pages/standard-solar-spectrum>.

[40] HAL-320 Solar Simulator (350-1100nm) | Asahi Spectra USA Inc. Disponível em:

<https://www.asahi-spectra.com/opticalinstrument/hal320.asp>. Acesso em: 1 jun. 2024.

[41] **Solar Cell Characterization & Testing**. Disponível em: <https://www.ossila.com/pages/solar-cell-testing?_pos=4&_sid=d999d46ed&_ss=r>. Acesso em: 20 jun. 2024.

[42] **Solar Cell Efficiency Formula**. Disponível em: <https://www.ossila.com/pages/solar-cell-efficiency-formula?_pos=5&_sid=d999d46ed&_ss=r>. Acesso em: 20 jun. 2024.

[43] SERGIO MACHADO REZENDE. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. [s.l.] Editora Livraria da Física, 2004.

[44] SCHARBER, M. C.; SARICIFTCI, N. S. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar

cells. Progress in Polymer Science, v. 38, n. 12, p. 1929–1940, dez. 2013.