

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE SISTEMAS ELETRÔNICOS**

**Fabricação de uma célula solar orgânica
FACSOrg**

Sheyan Vieira Quo Lie

**São Paulo
2009**

SHEYAN VIEIRA QUO LIE

**Fabricação de uma célula solar orgânica
FACSOrg**

Trabalho de Graduação apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Graduação
em Engenharia

Área de Concentração: Engenharia Elétrica

Orientador: Fernando Josepetti Fonseca

**São Paulo
2009**

DEDICATÓRIA

À minha família pelo incansável apoio, carinho
e motivação durante toda a Graduação:
meus pais *Lie Tie Tie* e *Maria Lúcia da Silva Vieira Lie*
e as minhas irmãs *Lay-Ann Vieira Quo Lie* e *Layshee Vieira Quo Lie*
e aos meus amigos por estarem
presentes em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fernando J. Fonseca por me orientar e me ajudar na proposta e elaboração do trabalho.

Ao Dr. Gerson Santos pela atenção e auxílios prestados ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Aos funcionários da Sala Limpa do Laboratório de Microeletrônica pela ajuda na limpeza das amostras, litografia e tratamento de plasma de oxigênio.

Aos membros do grupo Laboratório de Fotoquímica Inorgânica e Conversão de Energia do Instituto de Química da USP pelo empréstimo do Simulador Solar e auxílio nas medições.

Ao Dr. Emerson Roberto Santos pelas informações sobre tratamento com UV-Ozônio.

Ao Grupo de Eletrônica Molecular pela disponibilização de equipamentos e materiais.

RESUMO

LIE, S. V. Q. **Fabricação de uma célula solar orgânica**. 2009. 53 f. Trabalho de Graduação – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

Este trabalho tem como propósito o desenvolvimento de uma célula solar orgânica (CSO) de heterojunção. Orgânica no sentido de serem baseados semicondutores orgânicos e não em materiais semicondutores inorgânicos. No mundo em que vivemos hoje, a busca por fontes renováveis de energia é uma constante. Neste contexto a célula fotovoltaica entra como uma alternativa muito promissora. Além disso, a estrutura baseada em compostos orgânicos, mais especificamente polímeros, possui diversas vantagens no processo de fabricação tais como a solubilidade em solventes orgânicos e a possibilidade de ser depositada usando técnicas de impressão, tomando o produto final mais barato. O uso de um substrato flexível amplia a gama de utilidades de tal célula. Parte importante deste trabalho é adquirir uma metodologia na fabricação de tal dispositivo, que nunca antes foi realizado na Escola Politécnica. O trabalho inicia-se com um estudo das características das CSO, além de seu modo de funcionamento. Na etapa seguinte, fabrica-se a CSO usando técnicas como *spin coating* e evaporação térmica para o depósito dos polímeros e do eletrodo, respectivamente. No fim, caracteriza-se a célula analisando parâmetros de desempenho como a resposta corrente-tensão da célula e sua eficiência.

Palavras-chave: Célula Solar Orgânica. Polímeros.

ABSTRACT

LIE, S. V. Q. **Organic solar cell fabrication**. 2009. 53 f. Trabalho de Graduação – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

The aim of this work is the development of an organic bulk heterojunction solar cell (OSC). The meaning of organic is due to the fact that organic semiconductors will be used instead of inorganic ones. In the world we live today, the search of renewable energy sources is a constant. In this context the photovoltaic cell is a very promising alternative. Furthermore, the structure based on organic composites, specifically polymers, has many advantages in the fabrication process: it is soluble in organic solvents and one can deposit it by using printing techniques, decreasing the final product's cost. The use of a flexible substrate increases the utility of this cell. One of the most important goals of this work is to develop a manufacturing methodology of mentioned device, which was never made before in Escola Politécnica. The work starts with the study of the characteristics of the OSC and how it works. In the next phase, the OSC is manufactured using techniques like *spin coating* and evaporation to create thin films of polymers and electrode, respectively. As a result, the current-voltage characteristic of the solar cell and its efficiency will be analyzed.

Keywords: Organic Solar Cell. Polymers.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	III
LISTA DE SIGLAS	IV
LISTA DE SÍMBOLOS	V
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 MOTIVAÇÃO	1
1.2 OBJETIVOS	4
2 CONSIDERAÇÕES GERAIS	5
2.1 CÉLULAS SOLARES	5
2.2 MATERIAIS ORGÂNICOS SEMICONDUTORES	6
<i>Bandas de energia em semicondutores orgânicos</i>	6
<i>Interface Metal-Semicondutor</i>	7
<i>Formação de cargas livres</i>	10
<i>Fatores de Perdas Durante o Processo</i>	11
<i>Degradação do Material</i>	12
2.3 CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS	12
<i>Dispositivos de Camada Única</i>	12
<i>Dispositivos de Dupla-Camada</i>	13
<i>Dispositivo de Heterojunção</i>	14
3 CARACTERIZAÇÃO DA CÉLULA SOLAR	18
3.1 DEFINIÇÕES IMPORTANTES	19
<i>Massa de Ar</i>	19
<i>Corrente de Curto-Circuito (I_{sc})</i>	19
<i>Tensão em Circuito-Aberto (V_{oc})</i>	20
<i>Potência Máxima (P_M)</i>	20
<i>Fator de Forma (FF)</i>	20
<i>Eficiência (η)</i>	20
3.2 CIRCUITO EQUIVALENTE	21
3.3 SIMULADOR SOLAR	22
3.4 AQUISIÇÃO DOS DADOS	24
4 TRATAMENTO DE SUBSTRATO	25

4.1 PLASMA DE OXIGÊNIO.....	25
<i>Descrição do Processo</i>	26
4.2 UV-Ozônio.....	27
<i>Descrição do Processo</i>	28
5 PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO.....	29
5.1 SPIN COATING.....	29
<i>Descrição do Processo</i>	29
5.2 EVAPORAÇÃO TÉRMICA.....	31
<i>Descrição do Processo</i>	32
6 TRABALHO EXPERIMENTAL.....	33
6.1 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO.....	33
6.2 FABRICAÇÃO DO DISPOSITIVO.....	34
7 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
7.1 CSO 1 – SEM TRATAMENTO DE SUBSTRATO.....	40
7.2 CSO 2 – TRATAMENTO DE PLASMA DE OXIGÊNIO.....	42
7.3 CSO 3 – TRATAMENTO DE UV-OZÔNIO.....	45
7.4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	47
8 CONCLUSÕES.....	50
9 TRABALHOS FUTUROS.....	51
10 REFERÊNCIAS.....	52

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1 – Média da radiação solar diária [kWh/m ² .dia]. (1) Phoenix, (2) Johannesburg, (3) Madri, (4) Adelaide, (5) Nova Iorque, (6) São Paulo, (7) Freiburg, (8) Tóquio, (9) Moscou, (10) Santiago. (Fonte: [2]).	2
Fig. 2 – Crescimento de células fotovoltaicas. (Fonte: [3]).	3
Fig. 3 – Previsão de crescimento. (Fonte: [3]).	3
Fig. 4 – Representação do funcionamento de uma célula solar.	6
Fig. 5 – Estrutura do sistema orgânico conjugado.	7
Fig. 6 – Interface Metal-Semicondutor: (a) $\Phi_M > \Phi_{Sn}$, (b) $\Phi_M < \Phi_{Sn}$, (1) antes do contato, (2) após equilíbrio. (Fonte: [7]).	8
Fig. 7 – Modelo MIM. (a) curto circuito, (b) circuito aberto, (c) regime inverso, (d) regime direto. (Fonte: [8]).	9
Fig. 8 – Modelo de célula orgânica de heterojunção.	14
Fig. 9 – Bandas de energia em um dispositivo de heterojunção. As linhas cheias representam os níveis de energia do doador e as linhas tracejadas do aceitador.	15
Fig. 10 – Importância de uma boa morfologia para a obtenção de redes contínuas.	16
Fig. 11 – Curva característica de uma célula solar.	18
Fig. 12 – Representação de diferentes Massas de Ar.	19
Fig. 13 – Circuito Equivalente.	21
Fig. 14 - Oriel® Xenon Arc Lamp Solar Simulator. (Fonte: [15]).	23
Fig. 15 – Estrutura interna do simulador solar Oriel® Xenon Arc Lamp Solar Simulator. (Fonte: [15]).	23
Fig. 16 – Potenciostato 273A. (Fonte: [16]).	24
Fig. 17 – Reator tipo RIE.	26
Fig. 18 – Configuração do reator RIE. (Fonte: [17]).	27
Fig. 19 - Estrutura do reator de UV-Ozônio. (Fonte: [17]).	28
Fig. 20 – Spin Coater.	30
Fig. 21 – Equipamento para Evaporação Térmica a Vácuo.	31
Fig. 22 – Cadinho.	32
Fig. 23 – Esquema da célula solar produzida.	34

Fig. 24 – Estrutura química dos polímeros (a) PSS e (b) PEDOT. (Fonte: [19]).....	35
Fig. 26 – Estrutura química do MEH-PPV. (Fonte: [20]).....	36
Fig. 25 – Estrutura química do PCBM. (Fonte: [7]).....	36
Fig. 27 – <i>Glovebox</i>	36
Fig. 28 – Célula solar orgânica.	37
Fig. 29 – Espectro de condutividade para o conjugado MEH-PPV + PCBM. (Fonte [7]).	39
Fig. 30 – Diagrama dos níveis de energia. (Fonte [7]).....	39
Fig. 31 – Coeficiente de Absorção. (Fonte [12]).	40
Fig. 32 – Curva I x V da CSO 1 (<i>dark</i>).....	41
Fig. 33 – Curva I x V da CSO 1 (<i>light</i>).	41
Fig. 34 – Potência máxima fornecida em relação à potência máxima teórica da CSO 1.	42
Fig. 35 – Curva I x V da CSO 2 (<i>dark</i>).....	43
Fig. 36 – Curva I x V da CSO 2 (<i>light</i>).	43
Fig. 37 – Potência máxima fornecida em relação à potência máxima teórica da CSO 2.	44
Fig. 38 – Curva I x V da CSO 3 (<i>dark</i>).....	45
Fig. 39 – Curva I x V da CSO 3 (<i>light</i>).	46
Fig. 40 – Potência máxima fornecida em relação à potência máxima teórica da CSO 3.	46
Fig. 41 – Aumento do nível de Fermi do ITO.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações do substrato.....	33
Tabela 2 – Processo de limpeza do substrato.....	33
Tabela 3 – Disposição dos resultados.....	38
Tabela 4 – Parâmetros da CSO 1.....	42
Tabela 5 – Parâmetros da CSO 2.....	44
Tabela 6 – Parâmetros da CSO 3.....	47
Tabela 7 – Resumo dos Resultados.....	47

LISTA DE SIGLAS

CSO	Célula Solar Orgânica
Fig.	Figura
GPIB	<i>General Purpose Interface Bus</i>
HID	<i>High Intensity Discharge</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
IQUSP	Instituto de Química da Universidade de São Paulo
LME	Laboratório de Microeletrônica
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
LVMAP	Lâmpada de Vapor de Mercúrio de Alta Pressão
MIM	<i>Metal-Insulator-Metal</i>
RIE	<i>Reactive Ion Etch</i>
UV	Ultra-Violeta

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Ampère
Al	Alumínio
AM	<i>Air Mass</i>
C ₆₀	Fulereno
cm	Centímetros
CO ₂	Dióxido de Carbono
cos	Cosseno
E _c	Banda de Condução
E _f	Nível de Fermi
E _v	Banda de Valência
eV	Elétron-Volt
FF	Fator de Forma
fs	Femtosegundo
<i>gap</i>	Banda de Energia
HCl	Ácido Clorídrico
I _M	Corrente Máxima
I _{PH}	Corrente foto-gerada
I _{sc}	Corrente de Curto-Circuito
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i>
I-V	Corrente-Tensão
J ₀	Corrente de Saturação
J _{PH}	Densidade de corrente foto-gerada
k	Constante de Boltzmann
kWh	Kilo Watt-hora
m ²	Metro Quadrado
mbar	Mili bar
MEH-PPV	<i>poli[2-metóxi,5-(2-etil-hexiloxi)-p-fenileno vinileno]</i>
MHz	Mega Herzt
min	Minuto

ml	Mili Litro
mm	Milímetro
mm ²	Milímetro Quadrado
MW	Megawatt
mW	Miliwatt
nm	Nanômetro
°C	Graus Celcius
P3HT	<i>poly(3-hexylthiophene)</i>
PCBM	<i>(6,6)-phenyl C61-butyric acid methyl ester</i>
PEDOT:PSS	<i>poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poli(4-estireno sulfonado)</i>
PET	Politereftalato de Etileno
P_{in}	Potência Incidente
P_M	Potência Máxima
P_{out}	Potência de Saída
q	Carga do elétron
R_p	Resistência em Paralelo
RPM	Rotações por Minuto
R_s	Resistência em Série
T	Temperatura
TiO ₂	Dióxido de Titânio
V	Volt
V	Potencial Aplicado
V_M	Tensão Máxima
V_{oc}	Tensão de Circuito Aberto
W	Watt
W	Zona de Depleção
W.m ⁻²	Watt por Metro Quadrado
η	Eficiência
η_A	Eficiência de Absorção
η_{cc}	Eficiência na Coleta de Cargas
η_{diff}	Eficiência de Difusão dos Éxcitons
η_{diss}	Eficiência de Dissociação dos Éxcitons

η_{tot}	Eficiência da Fotocorrente Total
η_{trans}	Eficiência no Transporte de Cargas
θ	Ângulo
π	PI
σ	Sigma
Φ_B	Altura da Barreira de Potencial do Metal
Φ_{Bi}	Altura da Barreira de Potencial do Semicondutor
Φ_M	Função de Trabalho do Metal
Φ_{Sn}	Função de Trabalho do Semicondutor
Φ_{vn}	Diferença entre E_F e E_C
χ	Afinidade Eletrônica

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

O consumo mundial de energia vem aumentando consideravelmente ao longo das últimas décadas. Isso pode ser explicado pelo grande desenvolvimento de países localizados em continentes como Ásia, África e América do Sul além, é claro, do aumento demográfico mundial. Espera-se que este crescimento de consumo ainda continue pelos próximos anos.

Boa parte da energia consumida nos dias de hoje provém da queima de combustíveis fósseis como o petróleo, o gás e o carvão mineral. Tais suprimentos são finitos e sua queima provoca a emissão de CO_2 na atmosfera, cujo efeito é extremamente danoso ao meio ambiente e põe em risco o bem estar das gerações futuras. Em muitos países desenvolvidos, a busca por alternativas energéticas renováveis faz parte de um esforço tanto político quanto tecnológico, pois um uso mais eficiente da energia produzida aliada a novas tecnologias poderia, eventualmente, levar a uma diminuição de seu consumo [1].

Existem diversas fontes de energia renovável no planeta, tais como: eólica, geotérmica, hídrica, solar, entre outras. Tais fontes, além de inesgotáveis, provocam pouco dano ao meio ambiente durante sua produção. Neste contexto as células solares entram como uma fonte de energia renovável muito promissora, pois o Sol fornece cerca de 10^{18} kWh de energia solar por ano.

Na Fig. 1 pode-se observar que existem locais no planeta onde a incidência de radiação solar é muito alta e, devido a isso, o uso de energia fotovoltaica deveria ser incentivado.

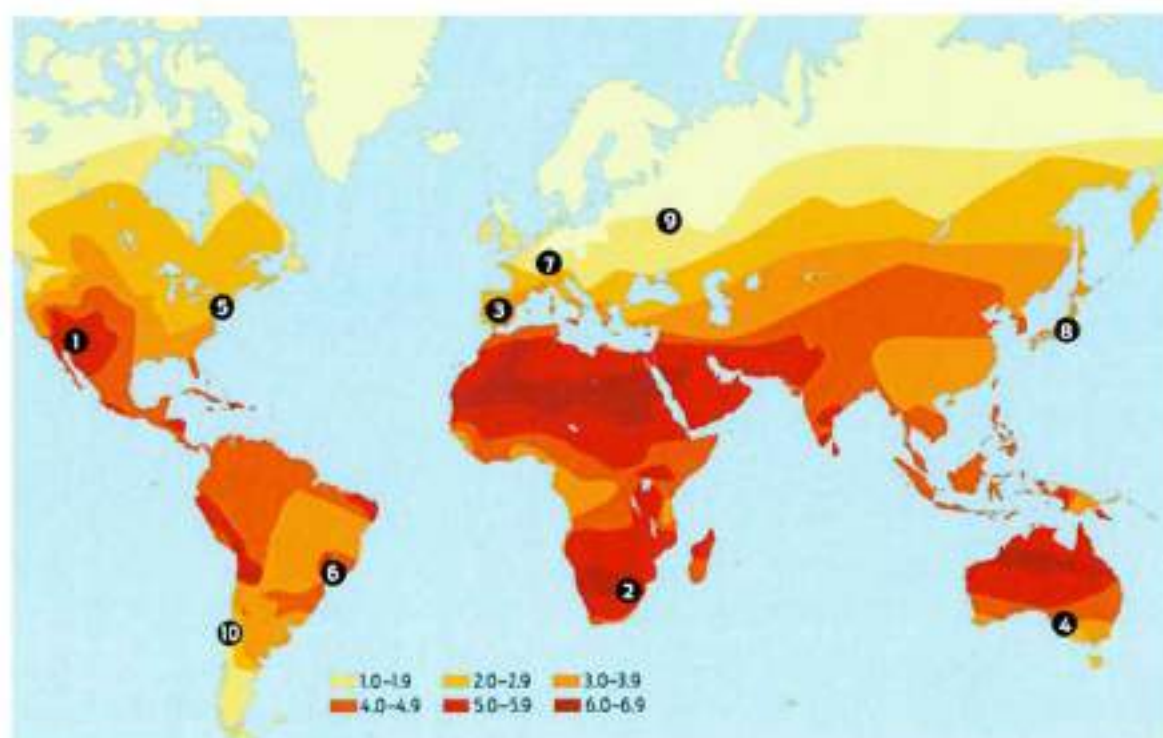


Fig. 1 – Média da radiação solar diária [$\text{kWh/m}^2\text{.dia}$], (1) Phoenix, (2) Joanesburgo, (3) Madri, (4) Adelaide, (5) Nova Iorque, (6) São Paulo, (7) Freiburg, (8) Tóquio, (9) Moscou, (10) Santiago. (Fonte: [2]).

Nos últimos anos houve um grande aumento na produção de energia fotovoltaica no mundo. Em 2002, essa produção chegou a 560 MW sendo um mercado estimado em \$3.5 bilhões [3], já em 2007 este mercado superou os \$10 bilhões [4] tendo um crescimento anual de 30%. A Fig. 2 mostra o crescimento de células fotovoltaicas desde 1998 até 2002. Já na Fig. 3 pode ser visto que este crescimento é esperado pelos próximos 30 anos [3].

Estes dados mostram que, a cada ano, mais e mais células solares são produzidas e sua participação na produção mundial total de energia só aumenta. Tal tendência pode ser explicada devido às diversas vantagens da tecnologia: convergência da luz diretamente em eletricidade, pouca manutenção no sistema por não haver partes móveis, é modular no sentido de atender grande ou pouca demanda, sua produção pode ser centralizada ou descentralizada (ou uma combinação de ambas) e é a única tecnologia de energia renovável portátil [5]. Logo, pode-se dizer que: desde que a energia fotovoltaica possa competir economicamente com os combustíveis fósseis, a produção em larga escala destes

dispositivos pode tornar-se uma significativa parte no suprimento de energia e, o mais importante, de maneira sustentável [5].

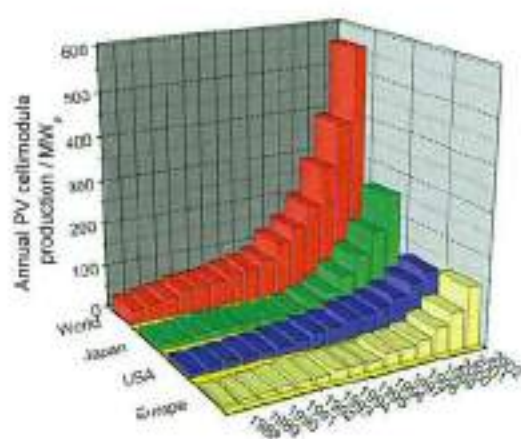


Fig. 2 – Crescimento de células fotovoltaicas. (Fonte: [3]).

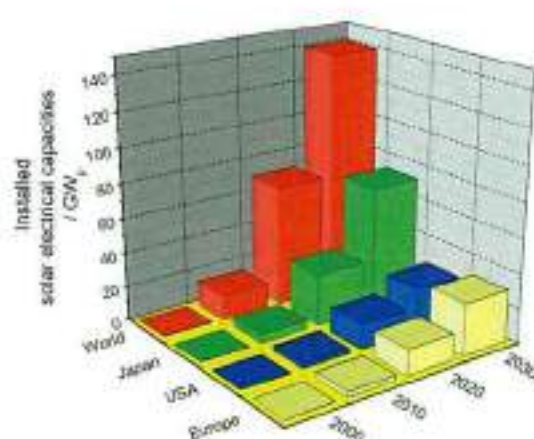


Fig. 3 – Previsão de crescimento. (Fonte: [3]).

No momento, células fotovoltaicas orgânicas não são economicamente viáveis devido à sua baixa eficiência. No entanto, este novo dispositivo pode ser criado baseado em tecnologias de fabricação de custo muito baixo, fazendo com que o produto final fique mais barato. Apesar do custo dos materiais orgânicos ser maior do que dos materiais inorgânicos, a técnica de produção de *wafers* é mais onerosa [4].

Payback de energia trata-se do tempo necessário que uma célula solar precisa funcionar para que a energia produzida por esta compense a energia que foi necessária para produzi-la. Este conceito é muito importante quando se trata de células solares. Não existem maiores estudos, no momento, sobre o *payback* de energia de células solares orgânicas. Mas, observando seu atual modo de fabricação, acredita-se que aquele não deve passar de alguns meses. Este fator é muito interessante, visto que tecnologias usando semicondutores inorgânicos possuem um *payback* de energia que varia de dois a quatro anos dependendo da tecnologia.

Os polímeros possuem uma grande vantagem de processo: são solúveis em solventes orgânicos e podem ser depositados simplesmente usando técnicas de impressão [6]. Um exemplo seria o *spin coating*.

O processo de fabricação é considerado "limpo", ajudando na preservação do meio ambiente. A energia necessária para sua fabricação causa um impacto mínimo

no meio ambiente e o processo gera poucos dejetos.

Os novos materiais orgânicos que permitem a fabricação de células solares possuem diversas vantagens tais como: leveza, flexibilidade mecânica e semitransparência [6]. Essas características permitem novos *designs* de células.

Outra vantagem potencial dos dispositivos orgânicos é a possibilidade de serem produzidos sobre um substrato flexível e de baixo custo. O substrato flexível permite uma nova gama de aplicações além de novos nichos de mercado.

Devido a todas as razões apontadas acima, busca-se atualmente, em diversas partes do mundo, o desenvolvimento de dispositivos de larga área, flexível, com uma eficiência que se possa criar um produto de baixo custo baseado no processamento e deposição de polímeros.

1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo fabricar e caracterizar células solares orgânicas de heterojunção. As células são criadas usando tratamentos de substratos para análise de seu melhor ou pior desempenho. Os tratamentos em questão são Plasma de Oxigênio e UV-Ozônio. Além disso, células sem qualquer tratamento de substrato também serão fabricadas para efeito de comparação. Para tal desenvolvimento, foram estudados os métodos de *spin coating* e evaporação térmica para a deposição das camadas finas de polímero e alumínio, respectivamente. Além da fabricação de uma célula funcional, busca-se adquirir o *know-how* de fabricação, para que este possa ser reprodutível em futuras pesquisas. Para uma caracterização confiável e de acordo com padrões internacionais, irá ser usado o Simulador Solar do Instituto de Química da USP (IQUSP), que fornece a potência e o espectro desejado. A caracterização envolve o traçado da curva Corrente x Tensão do dispositivo, além de cálculos de eficiência e fator de forma (*Field Factor*), que determinam a qualidade do mesmo. Ao final, será feita uma discussão baseada nos resultados obtidos durante os experimentos.

2 CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1 Células Solares

A descoberta do efeito fotoelétrico é creditada a Becquerel, quem em 1939 publicava um trabalho sobre a descoberta de fotocorrente, quando eletrodos de metal nobre eram iluminados em uma solução aquosa ácida. Já a primeira célula solar inorgânica foi desenvolvida em 1954 pela Bell Laboratories. Ela era baseada em Silício e tinha uma eficiência de 6%. Com o passar do tempo, esta eficiência foi aumentando e hoje se observa uma eficiência de 24% em células solares de Silício cristalino. Este tipo de célula é detentora de 85% do mercado [7] e é conhecida como a primeira geração. A segunda geração visou à diminuição dos custos de produção através de materiais mais baratos e de sistemas produtivos mais eficientes, possuindo 10% de todo o mercado. A terceira geração é onde encontram-se as células solares orgânicas, podendo ser de vários tipos como: poliméricas e *dye-cells*.

O princípio básico de funcionamento de uma célula solar consiste na conversão direta da luz solar em eletricidade através do efeito fotovoltaico. Ela é fabricada usando dois semicondutores de polaridades diferentes, que geram uma corrente elétrica para um circuito quando expostos à luz solar. Um dos semicondutores é do tipo-n e transportam elétrons, enquanto o outro é do tipo-p e transporta lacunas. Juntos eles formam uma junção p-n.

O processo de produção de eletricidade é baseado na absorção da energia dos fótons pelos elétrons, quando a célula é exposta à radiação solar. Estes elétrons, estando na banda de valência, absorvem a energia e deslocam-se para a banda de condução, transformando assim luz em eletricidade. Para cada carga elétrica negativa móvel gerada, uma carga positiva móvel também é gerada, contribuindo para o processo. Os elétrons e as lacunas, estando próximo da interface p-n, deslocam-se em sentidos opostos, movidos pela ação de um campo elétrico externo, até chegarem aos contatos do dispositivo. Nestes contatos, um

circuito externo pode ser alimentado, fazendo com que os elétrons percam energia e voltem para a banda de valência.

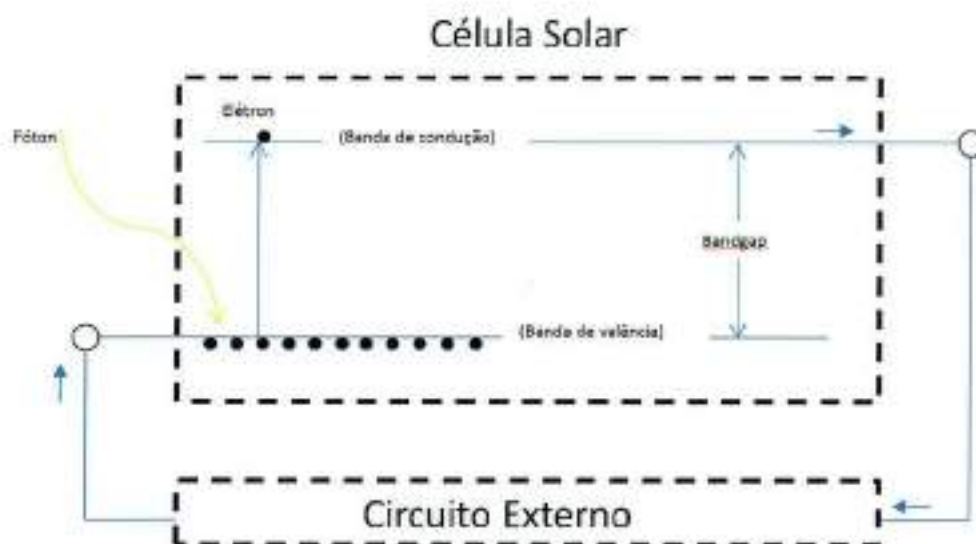


Fig. 4 – Representação do funcionamento de uma célula solar.

2.2 Materiais Orgânicos Semicondutores

Bandas de energia em semicondutores orgânicos

A estrutura dos semicondutores orgânicos é baseada em elétrons π conjugados. Um sistema orgânico conjugado é formado por cadeias de átomos de carbono unidos por ligações covalentes com alternância entre ligações simples e duplas. Além disso, estes átomos influenciam uns aos outros criando uma região chamada de deslocalização¹ de elétrons. Tal estrutura pode ser observada na Fig. 5. As ligações simples são formadas por ligações σ e as ligações duplas por uma ligação σ e outra π . Os elétrons que se localizam nas ligações π possuem maior mobilidade e podem deslocar-se de um átomo para outro devido à sobreposição dos orbitais π . A sobreposição das ligações p_z cria orbitais ligantes π e anti-ligantes π^* ,

¹ São elétrons que não estão associados a um átomo ou ligação covalente específico. Estão localizados em orbitais que se estendem por diversos átomos adjacentes.

que são tratados como bandas de valência e de condução, respectivamente, em analogia com os semicondutores inorgânicos. Os orbitais π são igualmente divididos em LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), onde o nível LUMO corresponde aos orbitais π^* , possuindo uma energia superior, e o nível HOMO corresponde aos orbitais π . Esse *gap* de energia² faz com que esses materiais orgânicos possuam propriedades de semicondutores. Porém, ao contrário dos semicondutores inorgânicos, não existem elétrons livres por causa da força das ligações covalentes. O *gap* de energia tende, na maioria dos casos, a diminuir com o aumento da deslocalização dos elétrons. Além disso, é o sistema de orbitais π deslocalizados, que concedem a estes materiais, as propriedades essenciais para a fabricação de uma célula solar, como a absorção de luz, geração de cargas livres (elétrons e lacunas) e o transporte das mesmas.



Fig. 5 – Estrutura do sistema orgânico conjugado.

Interface Metal-Semicondutor

Sempre que se unem um metal e um semicondutor há a origem de uma barreira que é responsável pela transferência de elétrons de um material para outro e pela sua capacitância. A associação destes dois materiais faz com que seus níveis de Fermi³ se alinhem até atingir um equilíbrio.

A função de trabalho de um semicondutor é a mínima energia necessária para se remover um elétron de seu nível de Fermi para o vácuo. Se a função de trabalho do semicondutor for inferior a do metal, cria-se uma zona de depleção com cargas positivas no semicondutor. Essa zona é inexistente no metal. A barreira que surge entre os materiais chama-se barreira retificadora ou *Schottky*. Os níveis HOMO e LUMO junto à interface curvam-se (*band bending*) como se observa na Fig.

² Podem variar entre 1 eV a 4 eV e corresponde a energia mínima para gerar um estado excitado.

³ Energia do nível mais alto ocupado por um sistema quântico a temperatura de zero absoluto.

6 a-2. Nesta figura, q representa a carga do elétron, E_F o nível de Fermi, E_V a banda de valência, E_C a banda de condução, Φ_M a função de trabalho do metal, Φ_{Sn} a função de trabalho do semiconductor, χ a afinidade eletrônica, Φ_{Vn} a diferença entre E_F e E_C , Φ_B a altura da barreira de potencial do metal, Φ_{Vbi} a altura da barreira de potencial do semiconductor e W a zona de depleção. No caso em questão, percebe-se pela análise da figura que os elétrons do semiconductor terão dificuldade para passar para o metal devido a essa barreira retificadora. Essa situação pode ficar ainda pior se for aplicado uma tensão em regime inverso (*reverse bias*): haverá aumento da zona de depleção e da barreira, impedido a passagem de elétrons. Aplicando-se, no entanto, uma tensão em regime direto (*forward bias*), a barreira e a zona de depleção diminuem.

No seguinte caso (Fig. 6 b-2) a função de trabalho é menor do que a do semiconductor. Os níveis HOMO e LUMO na interface dos materiais vão novamente se curvar, mas criando uma barreira ôhmica, tornando muito mais simples a passagem de elétrons do semiconductor para o metal.

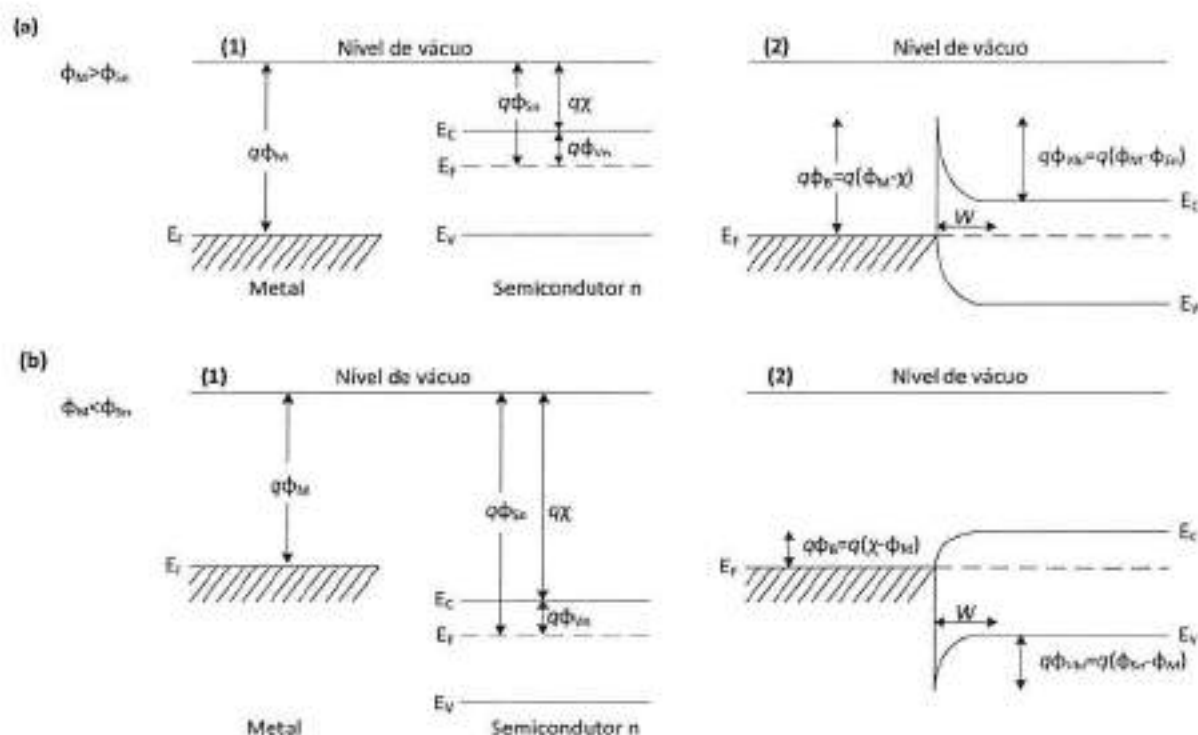


Fig. 6 – Interface Metal-Semicondutor: (a) $\Phi_M > \Phi_{Sn}$, (b) $\Phi_M < \Phi_{Sn}$, (1) antes do contato, (2) após equilíbrio. (Fonte: [7]).

Para a junção metal-semicondutor orgânico, usa-se, como uma primeira aproximação o modelo *Metal-Insulator-Metal* (MIM), onde considera-se uma camada de semicondutor orgânico entre dois eletrodos.

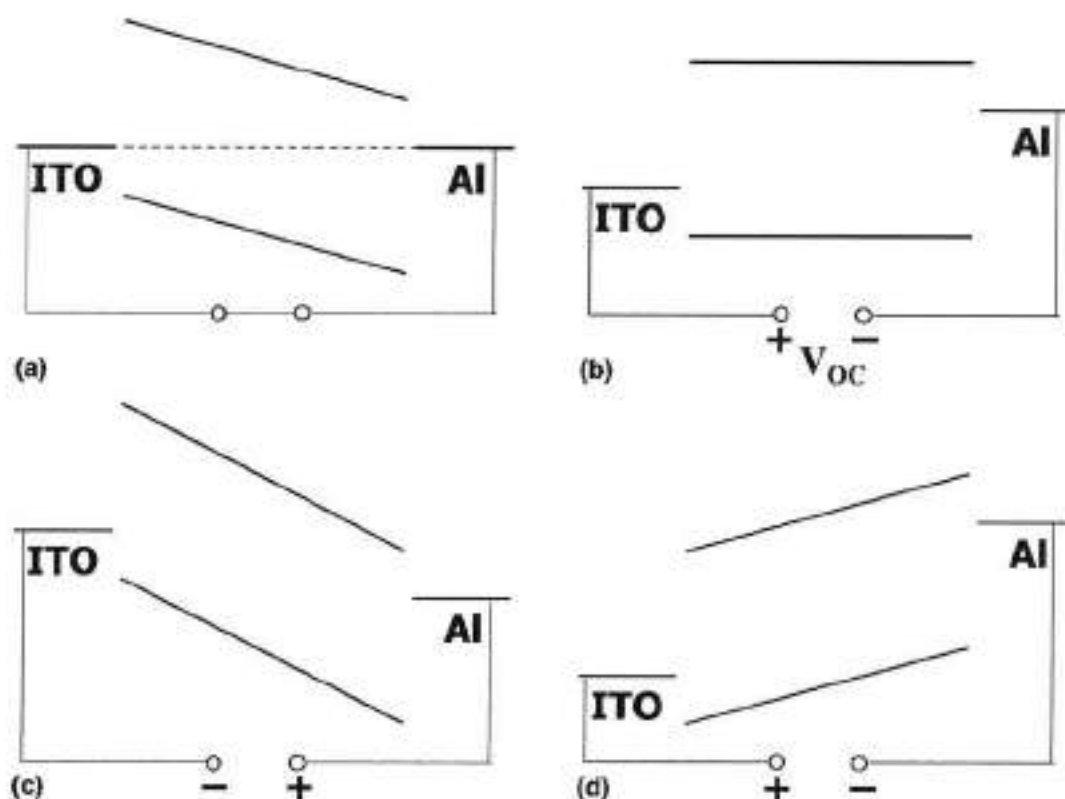


Fig. 7 – Modelo MIM. (a) curto circuito, (b) circuito aberto, (c) regime inverso, (d) regime direto. (Fonte: [8]).

Na Fig. 7 os eletrodos são representados pelo ITO e pelo Alumínio e respectivos níveis de Fermi. Além disso, estão representados os níveis HOMO e LUMO de um semicondutor. Na Fig. 7(a), a estrutura encontra-se em curto-circuito, ou seja, não há aplicação de tensão entre seus terminais. Não existe corrente passando pelo dispositivo quando não há iluminação (condição de *dark*) e seu campo elétrico interno é resultado somente da diferença entre as funções de trabalho dos eletrodos. Já sob iluminação (condição de *light*), os portadores de carga podem se direcionar para os respectivos eletrodos: as lacunas movem-se para o eletrodo de maior função de trabalho e os elétrons para o de menor função de trabalho. Nesta região o dispositivo funciona como uma célula solar. Na situação representada na Fig. 7(b), existe a situação de circuito-aberto que ocorre quando a corrente que

passa pelo dispositivo é nula. Se aplicado a tensão V_{oc} (tensão de circuito-aberto) entre os terminais, o campo elétrico interno irá se equilibrar. Esta tensão corresponde à diferença entre as funções de trabalho dos eletrodos. Na Fig. 7(c), é aplicado uma pequena tensão nos contatos, fazendo com que ele opere no regime inverso. Nesta situação, uma pequena corrente flui em condição de *dark* e em condição de *light* os portadores de carga gerados movem-se para seus respectivos eletrodos. Neste regime, o dispositivo funciona com o um fotodetector. No caso da Fig. 7(d), um potencial maior que V_{oc} é aplicado em regime direto, fazendo com que os eletrodos injetem cargas no semiconductor. Caso essas cargas se recombinem radiativamente, o dispositivo funciona com o um LED.

Formação de cargas livres

Ao contrário de materiais semicondutores inorgânicos, os materiais orgânicos não produzem cargas livres diretamente da absorção de luz. Nesses materiais, a absorção da luz excitará um elétron que sairá de um nível HOMO para um nível LUMO. Todavia, este processo não criará cargas livres imediatamente, mas formará éxcitons. Um éxciton é um estado excitado onde o elétron e a lacuna ainda estão fortemente ligados devido a forças columbianas, cuja energia de ligação pode ser em torno de 0,05 a 1 eV [3] e possui um tempo de vida limitado. Os éxcitons podem migrar dentro da molécula ou transferir sua energia para moléculas próximas. No entanto, na maioria dos materiais, o comprimento de difusão dos éxcitons é de cerca de 10nm [7].

Logo, para se criar cargas livres é necessário dissociar o éxciton antes que o par elétron-lacuna se recombine. Essa dissociação pode acontecer na interface entre materiais diferentes ou devido a um campo elétrico interno. Depois de dissociado, o elétron livre fica em um material e a lacuna no outro. A interface necessária para que este processo ocorra pode ser entre dois materiais orgânicos ou entre um material orgânico e um metal. O material que doa o elétron (ou aceita a lacuna) é chamado de doador e aquele que aceita o elétron (ou doa a lacuna) é chamado de aceitador.

A corrente elétrica produzida por uma célula solar orgânica depende da quantidade de cargas que chegam aos eletrodos, além de alguns outros fatores que influenciam a eficiência da fotocorrente total (η_{tot}). Tais fatores são: quantidade de fótons que são absorvidos (η_A), da difusão dos éxcitons na camada ativa (η_{diff}), da dissociação do éxciton em um elétron e uma lacuna (η_{diss}), do transporte das cargas até os eletrodos (η_{trans}) e da coleta das cargas pelos eletrodos (η_{cc}).

$$\eta_{tot} = \eta_A \times \eta_{diff} \times \eta_{diss} \times \eta_{trans} \times \eta_{cc} \quad (2.1)$$

A quantidade de fótons que são absorvidos pela célula depende da diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO, do coeficiente de absorção do material e a espessura da camada ativa. A eficiência da difusão dos éxcitons é importante, pois aumenta a probabilidade das demais etapas do processo de conversão ocorrerem. A quantidade de éxcitons que se separam em elétron e lacuna e a eficiência do transporte destas cargas até os eletrodos contribuem bastante. Esse transporte de cargas é realizado por um campo elétrico interno. A porcentagem de cargas coletadas pelos eletrodos está próxima de 100% [9].

Fatores de Perdas Durante o Processo

Os fatores que mais contribuem para a diminuição de geração de cargas livres são de origem óptica e elétrica [10], como era de se esperar.

No campo óptico, duas causas de perda podem ser identificadas, ambas relacionadas com fótons não absorvidos. Primeiramente, deve-se atentar para o não casamento entre o espectro solar e o espectro de absorção do material orgânico. Um excesso de energia dos fótons implica na perda desta por calor. Já fótons com energia muito baixa não podem ser absorvidos. Portanto, o *gap* de energia deve ser bem dimensionado. O segundo fator envolve a espessura do material orgânico. Se a camada é muito fina, parte da radiação vai atravessar a camada sem ser absorvida. Já se a camada for muito grossa, a resistência série do dispositivo será muito alta. Logo, deverá haver um compromisso entre o valor da *gap* de energia e a espessura da camada ativa no dispositivo.

No campo elétrico, os portadores de cargas podem ficar presos dentro do

material. Se o tempo que eles ficarem presos for finito, isso só afetará sua mobilidade. No entanto, se os portadores de carga ficarem presos por um tempo infinito, eles não contribuirão para a criação de corrente no dispositivo.

Degradação do Material

Os materiais orgânicos semicondutores hoje disponíveis sofrem degradação sob diversas formas [10]: fotoquímica, temperatura, presença de água, oxigênio, e impurezas em geral. Tais fatores influenciam demasiadamente no baixo tempo de vida de uma célula solar orgânica (CSO).

A fotoquímica ocorre em moléculas isoladas na presença da luz. Trata-se de uma reação química que tem como produtos fotoisômeros, indesejáveis para a produção de eletricidade. Temperaturas muito altas podem alterar a estrutura do material. A presença de água favorecerá o acontecimento de reações eletroquímicas e oxidação. Oxigênio é o pior contaminante para uma CSO, pois promove a foto-oxidação dos materiais.

2.3 Células Solares Orgânicas

Dispositivos de Camada Única

O primeiro material orgânico em que foi observada fotocondutividade foi o antraceno, no início do século XX. A partir dos anos 50, cristais de alta pureza deste material eram facilmente obtidos, incentivando o grande estudo do mesmo. A primeira célula solar orgânica baseada em antraceno foi desenvolvida em 1959 e possuía uma voltagem de 0,2 V [11]. No entanto sua eficiência era muito baixa (~ 0,1%).

Depois de 1977, novos polímeros de alta condutividade impulsionaram o desenvolvimento de células solares orgânicas (baseadas em polímeros

semicondutores) de uma única camada, onde a camada ativa de polímeros ficava entre dois eletrodos metálicos⁴. Os estudos mostraram que esta arquitetura não conseguiria produzir uma célula solar orgânica comercial, pois apesar de éxcitons serem criados em toda camada orgânica ao absorver a luz, somente serão geradas cargas livres na interface com o metal, diminuindo significativamente sua área foto-ativa.

Dispositivos de Dupla-Camada

Em 1986, C. W. Tang contribuiu fortemente para o desenvolvimento de células solares orgânicas ao criar um dispositivo de duas camadas ativas com uma eficiência de 0.95 sob condições de AM 2 [11]. O grande aumento da eficiência, para a época, foi devido ao aumento da fotogeração de cargas livres na região de interface entre as camadas.

Seguindo os trabalhos de Tang, outros dispositivos foram propostos mudando os materiais orgânicos envolvidos. Um dos maiores desafios a época era depositar a segunda camada, sem destruir a primeira, já que ambos os materiais eram solúveis nos mesmos solventes. Uma das soluções propostas para este problema foi a deposição da segunda camada ativa usando evaporação em um ambiente a vácuo.

Em 1992, foi reportado que polímeros conjugados na presença de fulerenos geravam cargas livres muito rapidamente (menos de 100 fs) na presença de luz solar [12]. Na interface desses materiais, a eficiência de fotogeração é de quase 100%, tornando o fullereno um dos melhores materiais aceitadores da atualidade. Muitos trabalhos foram feitos usando o fullereno como material aceitador, no entanto, os melhores resultados mostraram que este modelo de célula solar não poderia ser usado para a produção de larga escala, pois exige materiais extremamente puros e condições de preparação muito específicas. Para superar os problemas encontrados nas células de Dupla-Camada, foi proposto o modelo de heterojunção.

⁴ A escolha destes eletrodos tem um papel muito importante no desempenho final da CSO.

Dispositivo de Heterojunção

Apesar da melhor fotogeração de cargas na interface das camadas nos dispositivos de Dupla-Camada ao se comparar com os de Camada Única, os éxcitons fotogerados ainda precisam se difundir além da interface dos materiais doador e aceitador. Como dito anteriormente, o comprimento de difusão dos éxcitons é muito curto, o que limita o tamanho da região foto-ativa. Para superar esse problema, misturaram-se material aceitador e doador em um único, melhorando o desempenho da célula como um todo. Essa melhora acontece, pois todos os éxcitons criados ao absorver a luz estão próximos de uma interface doadora-aceitadora e, logo, a dissociação destes éxcitons e a eficiente geração de carga podem acontecer em toda camada orgânica. Com isso, consegue-se minimizar a recombinação dos éxcitons e o problema da baixa mobilidade dos materiais orgânicos. Além disso, essa estrutura aumenta a fotosensibilidade da célula, aumentando sua eficiência.

Em 1995 foram reportados os primeiros resultados com esta arquitetura de CSO [11]. Uma das primeiras combinações de materiais foi a mistura de MEH-PPV e C_{60} (fulereno). Melhores resultados foram obtidos ao se usar um derivado deste fulereno chamado PCBM. Dentre suas vantagens, pode-se destacar a solubilidade na maioria dos solventes orgânicos e permite que seja facilmente misturado com outros polímeros. Esta arquitetura de célula solar, com camada ativa de MEH-PPV + PCBM e PEDOT:PSS, que será usada no desenvolvimento da célula.



Fig. 8 – Modelo de célula orgânica de heterojunção.

A Fig. 9 representa o processo que ocorre dentro do dispositivo de heterojunção. Os fótons provenientes da luz são absorvidos pela material doador, excitando-a e criando éxcitons (1). Os éxcitons, então, difundem-se no material (2) e quando encontram a interface com o material aceitador, eles se dissociam (3). Após

a separação das cargas, o campo elétrico interno, formado pelos eletrodos, transporta (4) os elétrons (lacunas) em direção ao catodo (anodo). As cargas são recolhidas pelos eletrodos (5) e conduzidas a um circuito externo.

Neste tipo de célula é fundamental uma boa morfologia para a camada ativa, pois, caso contrário, mesmo que haja a dissociação do éxciton, as cargas livres não chegarão aos respectivos eletrodos, ficando presas (Fig. 10) ou sofrendo recombinação.

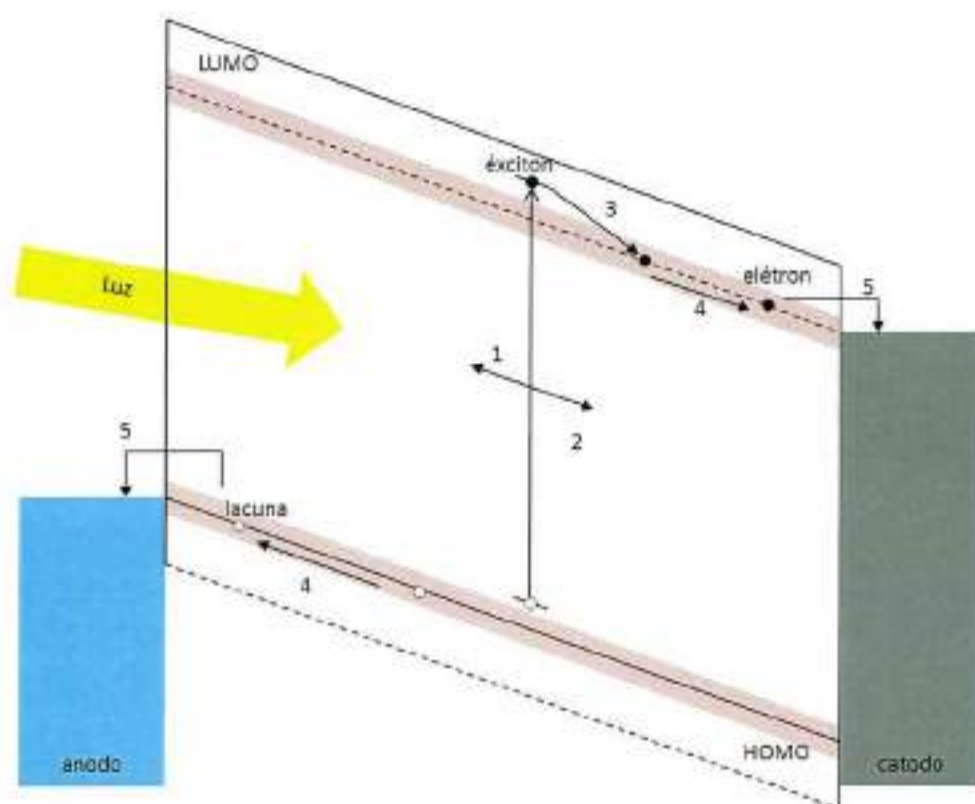


Fig. 9 – Bandas de energia em um dispositivo de heterojunção. As linhas cheias representam os níveis de energia do doador e as linhas tracejadas do aceitador.

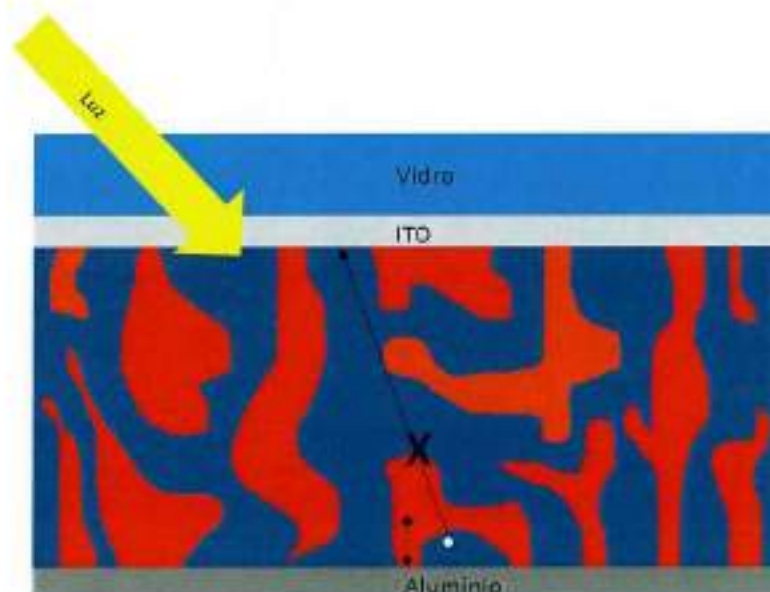


Fig. 10 – Importância de uma boa morfologia para a obtenção de redes contínuas.

Outra abordagem para a células solares orgânicas de heterojunção são as chamadas *dye-cells* ou células de Grätzel. Ela foi proposta por Grätzel em 1991[13] e trata-se de uma célula eletroquímica, onde as funções de absorção de luz e transporte das cargas livres são realizadas por materiais diferentes.

Na arquitetura de uma *dye-cell*, a camada ativa encontra-se entre dois vidros, que são cobertos por um óxido condutor. O óxido normalmente usado é o TiO_2 , que possui a característica de ser extremamente poroso. Ele é depositado sobre o vidro em uma espessura de aproximadamente 10 nm. Sobre ele, uma camada de corante orgânico é depositada e se espalha por entre a camada porosa do óxido. Esta camada é responsável pela absorção da luz e devido a porosidade do óxido, a área ativa de absorção de luz é significativamente aumentada. A foto excitação faz com que os elétrons fiquem em um estado de maior energia e sejam injetados na banda de condução do TiO_2 . Através desta camada de óxido condutor, estas cargas podem ser coletadas por um circuito externo. No entanto, moléculas do corante são oxidadas e deixadas na superfície do óxido. A regeneração desta molécula é realizada por um eletrólito, que transporta um elétron do outro eletrodo para a camada com corante.

Já foram reportadas na literatura eficiências de aproximadamente 11% para

este tipo de célula solar em dispositivos de área pequena. No entanto, seu maior problema é sua instabilidade, devido à degradação do corante ou da solução com os eletrólitos.

3 Caracterização da célula solar

Devido aos grandes investimentos no desenvolvimento de CSO e ao fato da sua eficiência estar aproximando a valores, os quais podem estar sendo utilizados em aplicações comerciais, surge à necessidade de se determinar tais valores com precisão para que grupos de pesquisa possam comparar resultados. Para isso, assumem-se algumas condições de teste padrão. Estas condições são:

- Irradiância de 1000 W.m^{-2} ;
- AM 1,5;
- Temperatura da célula solar 25°C .

Valores importantes a serem medidos para determinar a qualidade de uma célula solar orgânica são: característica corrente-tensão (I-V) (Fig. 11), corrente de curto-circuito I_{sc} , tensão em circuito-aberto V_{oc} , fator de forma FF, a potência máxima P_M e a eficiência em si. Para uma análise comparativa, normalmente, mede-se a célula na ausência de luz (*dark*) e sob iluminação (*light*).

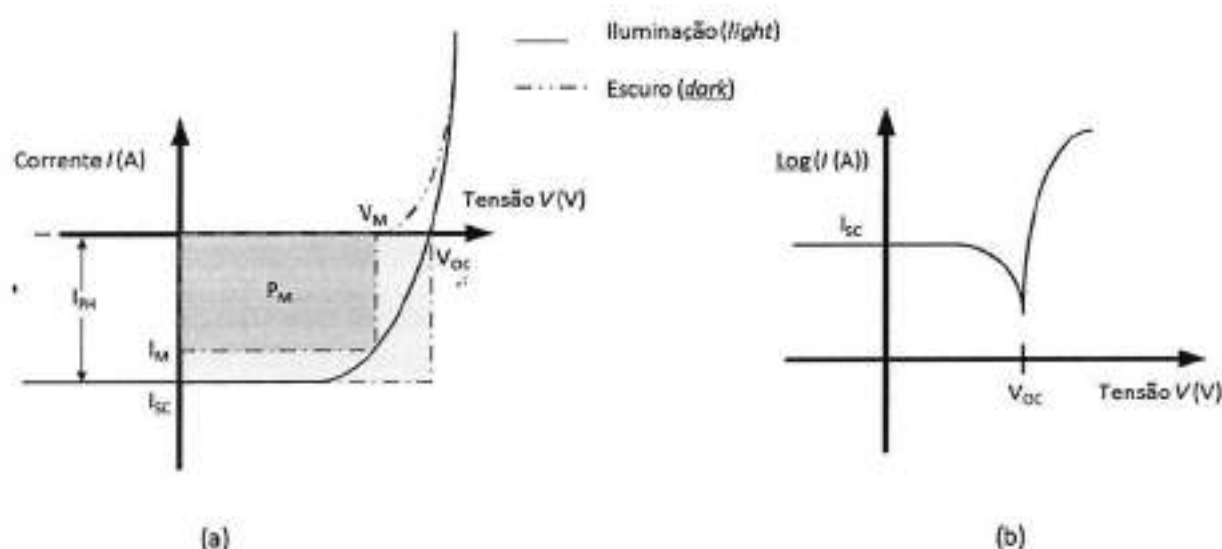


Fig. 11 – Curva característica de uma célula solar.

3.1 Definições Importantes

Massa de Ar

Massa de ar é descrita como sendo o comprimento do percurso da radiação através da atmosfera, em termos de um equivalente relativo x . Ela é normalmente expressa em AMx , para $x > 0$ e definido formalmente como:

(3.1)

onde θ é o ângulo formado entre o zênite e a reta Sol-Terra (Fig. 12).

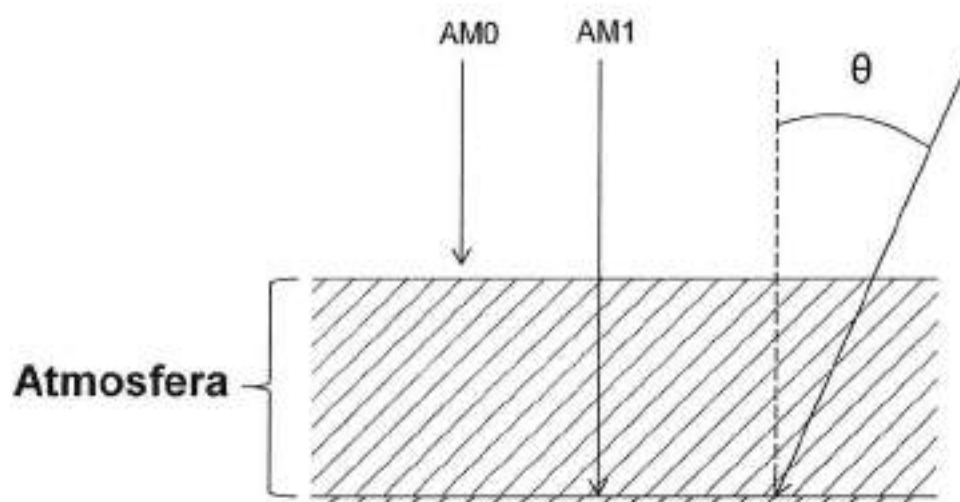


Fig. 12 – Representação de diferentes Massas de Ar.

Como pode-se observar pela Fig. 12, a radiação $AM0$ é a distribuição espectral de energia de radiação solar fora da atmosfera terrestre. A Massa de Ar é unitária quando o Sol está no zênite.

Corrente de Curto-Circuito (I_{sc})

Esta corrente representa a quantidade de fotocorrente gerada quando a CSO está iluminada para um potencial igual a zero ($V=0$).

O valor desta corrente é diretamente proporcional aos valores de η_A , η_{diss} e

η_{cc} , apresentados no Capítulo 2.

Tensão em Circuito-Aberto (V_{oc})

Representa a tensão externa aplicada ao dispositivo, oposta ao campo elétrico criado na zona de depleção, de tal forma que a fotocorrente gerada é nula.

O valor de V_{oc} em CSO está intrinsecamente relacionado com a diferença entre valor HOMO do doador e o valor LUMO do aceitador [14].

Potencia Máxima (P_M)

A CSO produz eletricidade para valores entre 0 e V_{oc} ($0 < V < V_{oc}$). A potência máxima pode ser encontrada achando-se o máximo produto da corrente pela tensão nesta região.

Fator de Forma (FF)

O Fator de Forma é uma figura de mérito que define a qualidade da forma da célula solar, definida como a razão entre a potência máxima P_M e o limite teórico de potencia, que é dada como $I_{sc} \times V_{oc}$.

$$FF = \frac{P_M}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (3.2)$$

Eficiência (η)

O desempenho de uma célula solar é normalmente expresso em termos de sua eficiência, respeitando algumas condições de contorno: temperatura, irradiância espectral e irradiância total.

A eficiência da célula solar é dada pela formula:

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{I_{SC} \times V_{OC} \times FF}{P_{in}} \quad (3.3)$$

onde P_{in} é a potência total incidente. Esta relaciona a quantidade de potencia total de luz incidente sobre a célula é convertida em potência elétrica.

3.2 Circuito Equivalente

O circuito equivalente de uma célula solar orgânica é o mesmo de sua contraparte inorgânica, pois os mecanismos de perdas de ambas são os mesmos. Tal circuito pode ser observado na Fig. 13.

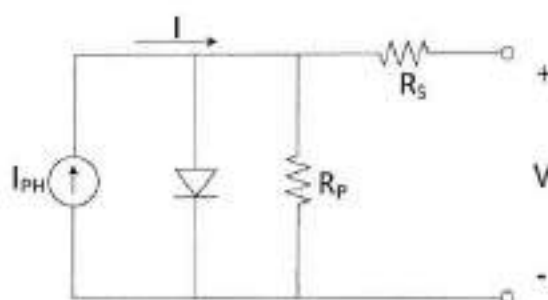


Fig. 13 – Circuito Equivalente.

Pode-se observar pelo modelo e pela característica Corrente-Tensão, que este segue o comportamento de um diodo. Além disso, há uma fonte de corrente I_{PH} que é proporcional à luminosidade. Com relação às perdas ôhmicas, pode se identificar a resistência em paralelo R_p correspondendo às perdas por recombinação dos pares elétron-lacuna⁵ no interior da célula e a resistência em série R_s representando a resistência dos eletrodos e o contato entre semicondutor e metal.

Para a condição sob iluminação, através da análise do circuito equivalente, pode-se obter a seguinte equação em termos de densidade de corrente:

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

onde o primeiro termo denota a densidade de corrente que atravessa o diodo, o segundo termo a densidade de corrente que passa pela resistência R_p e J_{PH} é a

⁵ Esta característica mostra a qualidade do filme fino.

densidade de corrente gerada pela incidência de luz. Além disso, q é a carga do elétron, n representa o fator de idealidade, k a constante de Boltzmann, T a temperatura, J_0 é a corrente de saturação e V é o potencial aplicado. Esta equação define a forma da curva apresentada na Fig. 11.

Podem-se aproximar os valores de R_P e R_S pelas seguintes equações:

$$R_P \approx \left(\frac{V}{I} \right)_{V=0} \quad (3.5)$$

$$R_S \approx \left(\frac{V}{I} \right)_{V=V_{oc}} \quad (3.6)$$

Para tensões muito baixas, o diodo não contribui muito para a condução e, portanto, a corrente é determinada por R_S e R_P . Como R_P é muito maior que R_S , sua contribuição é maior nessa região. Já R_S se relaciona com a mobilidade dos portadores de cargas e seu acréscimo está ligado ao aumento de espessura das camadas. Sua contribuição é maior na região de tensões maiores que V_{oc} .

Para se obter máxima eficiência da célula devemos diminuir o valor de R_S e maximizar o valor de R_P . Estudos mostram que o valor de R_S diminui com a diminuição da espessura do filme, aumento da temperatura e aumento da intensidade luminosa. Já o valor de R_P aumenta com a diminuição da espessura, é estável a diferença de temperatura e cai significativamente com o aumento da intensidade luminosa [3].

3.3 Simulador Solar

Para a realização da caracterização da célula solar é necessário que a fonte luminosa apresente a mesma potência e espectro do sol na superfície da Terra. Para tanto, usa-se um simulador solar que possua essas características.



Fig. 14 - Oriel® Xenon Arc Lamp Solar Simulator. (Fonte: [15]).

O simulador solar Oriel® Xenon Arc Lamp Solar Simulator da empresa Newport atende essas características. A estrutura interna do equipamento pode ser observada na Fig. 15.

Este equipamento utiliza uma lâmpada de Xenônio de 450 W e, para traçar a curva característica de uma célula solar, usa filtros que produzam AM 1.5.

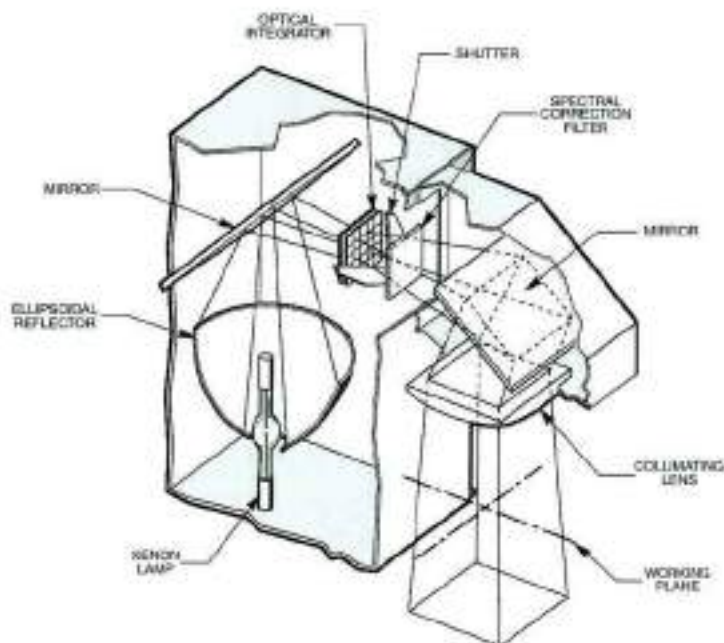


Fig. 15 – Estrutura interna do simulador solar Oriel® Xenon Arc Lamp Solar Simulator. (Fonte: [15]).

3.4 Aquisição dos Dados

Para a aquisição dos dados usou-se o potenciostato 273A da empresa Princeton Applied Research. Ele pode ser controlado por computador via interface GPIB (*General Purpose Interface Bus*), com tensão máxima de saída de 100 V e corrente máxima de saída de 1 A.

O software utilizado para controle do potenciostato e aquisição dos dados chama-se *Electrochemical PowerSuite*, também da Princeton Applied Research.



Fig. 16 – Potenciostato 273A.
(Fonte: [16]).

4 Tratamento de Substrato

Para se obter uma melhor eficiência das células solares, o substrato é tratado, mais especificamente a camada de ITO sobre ele. Os dois tratamentos propostos são o de Plasma de Oxigênio e o de UV-Ozônio.

4.1 Plasma de Oxigênio

Para a realização deste tratamento usou-se um reator do tipo RIE (*Reactive Ion Etch*) da marca Plasma Technology (Fig. 17), que se encontra disponível na Sala Limpa do LME (Laboratório de Microeletrônica). Na Fig. 18, pode-se observar a configuração de tal reator. O equipamento encontra-se aterrado e blindado com configuração do tipo diodo com acoplamento capacitivo e encontra-se conectado a um sistema de resfriamento. O sistema de vácuo é estruturado de tal forma que pressões de até $1,33 \times 10^{-3}$ mbar podem ser alcançadas [17]. A câmara interna é feita de aço inoxidável e tem um volume de aproximadamente 4,3 litros. Para o tratamento, utiliza-se um gerador de radiofrequência da marca Advanced Energy modelo RFX-600, que opera na frequência fixa de 13,56 MHz e pode chegar a uma potência de 300 W. Durante o tratamento, o sistema de refrigeração mantém a temperatura interna da câmara em 20 °C.



Fig. 17 – Reator tipo RIE.

Descrição do Processo

O processo de tratamento que será utilizado neste trabalho inicia-se colocando as amostras no centro da câmara e estabilizando a pressão em 100 mtorr. Depois, ajusta-se o gerador de radiofrequência com a potência de 100 W e abre-se o fluxo de oxigênio com uma vazão de 50 ml/min. O processo de tratamento dura 10 minutos. Em seguida, bloqueia-se o fluxo de oxigênio, desliga-se o gerador de radiofrequência e o sistema de refrigeração. Para se retirar as amostras, deve-se primeiro despressurizar a câmara.

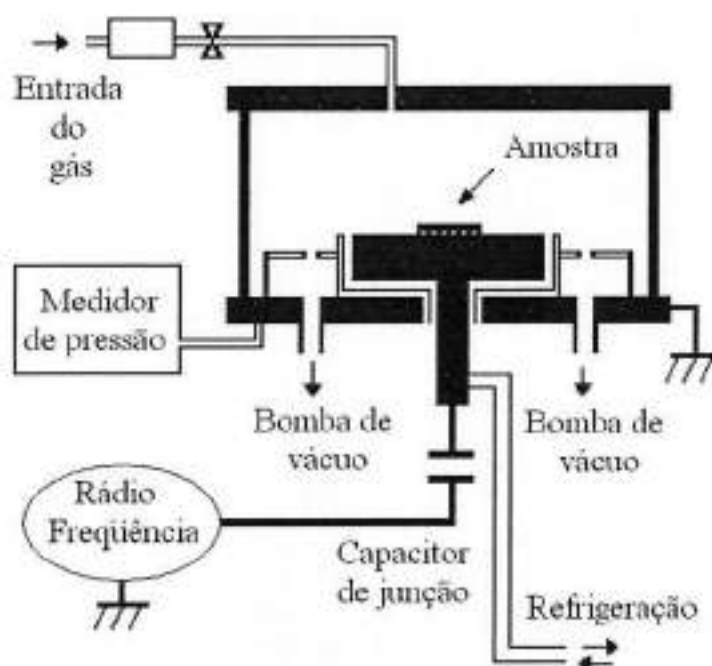


Fig. 18 – Configuração do reator RIE. (Fonte: [17]).

4.2 UV-Ozônio

Este processo consiste na geração de ozônio usando raios ultravioletas e em seguida a quebra destas moléculas gerando radicais livres, que contribuem para a limpeza do substrato. Para tal tratamento usou-se um reator, cuja lâmpada utilizada é uma lâmpada comercial de vapor de mercúrio de alta pressão (LVMAP), do tipo HID (*High Intensity Discharge*) da marca Sylvania de 400 W. Nesta construção, a lâmpada não possui seu tubo externo para que haja a passagem dos raios ultravioletas.

A lâmpada encontra-se dentro de um refletor de alumínio que funciona como câmara do reator. Esta câmara tem como função isolar o ambiente externo do ozônio e proteger dos raios ultravioletas. Para a base, onde serão colocadas as amostras, utiliza-se uma superfície de madeira coberta com papel alumínio. As condições do processo são verificadas por um termopar e por um medidor de ozônio. Para garantir que a temperatura de operação não fosse muito alta e alterasse a

concentração de ozônio, ventiladores foram instalados na superfície interna do refletor. A Fig. 19 mostra o equipamento [17] descrito acima.

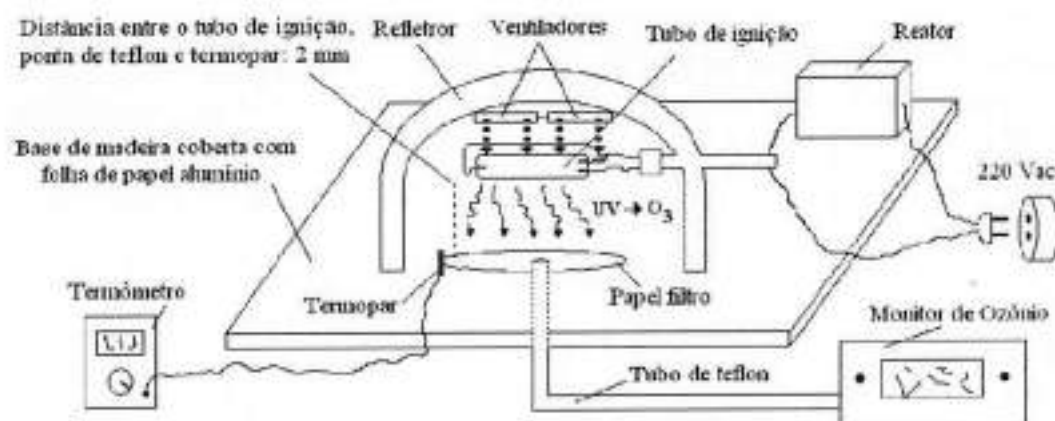


Fig. 19 - Estrutura do reator de UV-Ozônio. (Fonte: [17]).

Descrição do Processo

Este processo é extremamente simples. Os substratos que serão tratados são inseridos dentro da câmara, o equipamento é ligado e o processo de limpeza dura 5 minutos. Como o ligar e desligar do equipamento é realizado manualmente, o aspecto que mais deve-se tomar cuidado é garantir que o processo dure o tempo estipulado. Outro fator importante que deve ser ressaltado é que a deposição dos polímeros deve ser feita logo em seguida do fim do processo.

5 Processos de Deposição

Serão apresentados agora, os métodos de deposição das camadas da CSO citados acima: *spin coating* e evaporação térmica. Ambos os métodos serão realizados no laboratório na etapa de fabricação da CSO.

5.1 Spin Coating

Spin Coating é um processo usado para a deposição de filmes finos sobre uma superfície plana. Tal processo é realizado depositando certa quantidade de fluido (no caso do projeto seria algum polímero) no centro do substrato e em seguida este substrato gira em alta velocidade (em torno de 3000 RPM [18]). Devido à aceleração centrípeta, o fluido espalhará sobre o substrato. O processo é executado até se consiga a grossura desejada. A máquina usada para o processo chama-se *Spin Coater*.

As propriedades e a grossura do filme dependem tanto da natureza do fluido (como viscosidade e tensão superficial) como dos parâmetros escolhidos para o giro (como aceleração e velocidade angular final). Uma das grandes vantagens desse processo é a repetibilidade. Variando-se um pouco os parâmetros escolhidos para o giro é possível obter filmes finos bem diferentes.

Descrição do Processo

O processo é constituído basicamente por 3 etapas: na primeira deposita-se o fluido sobre o substrato; na segunda, gira-se o substrato em alta velocidade para espalhar o fluido sobre o substrato, deixando-o fino; no último passo, seca-se o filme para eliminar o excesso de fluido.

Os 2 métodos mais comumente usados para a deposição do fluido são o *Static Dispense* e o *Dynamic Dispense* [18]. No primeiro método, coloca-se uma

quantidade⁶ de fluido sobre o centro do substrato com este parado. No segundo caso, deposita-se o fluido enquanto o substrato gira em baixa velocidade (em torno de 500 RPM). Este método tem a vantagem de se desperdiçar menos material.



Fig. 20 – *Spin Coater*.

Depois de depositado, acelera-se o sistema para que o fluido adquira a grossura desejada. Velocidades típicas de processo vão de 1500 a 6000 RPM [18] (dependendo do material) e esta etapa dura de 10 segundos a alguns minutos. A combinação da velocidade angular mais o tempo de processo determinam a grossura final do filme. Em geral, velocidades altas e um tempo de processo longo, geram filmes mais finos.

O passo final é a secagem do material. Este passo é necessário para que o fluido seque sem que haja uma diminuição de sua espessura e para que filmes muito fino fiquem estáveis para a remoção da máquina. Uma velocidade de 25% da máxima [18] utilizada é suficiente para secar o filme sem alterar significativamente sua espessura.

⁶ A quantidade de fluido depende da viscosidade e do tamanho do substrato. Essa quantidade é maior quanto maior for a viscosidade do material e maior o tamanho do substrato.

5.2 Evaporação Térmica

Evaporação térmica é um processo usado na deposição de filmes finos. Em tal processo, o material a ser depositado é evaporado (pela ação de uma fonte quente) e, então, é condensado sobre um substrato. Esse processo é realizado em vácuo (em torno de 10^{-6} mbar), pois tal ambiente permite que o vapor do material dirija-se diretamente para o substrato e diminuir os contaminantes como oxigênio e vapor de água.

Quanto melhor for o vácuo criado no ambiente, melhor será a deposição do filme, pois:

- Não haverá outros vapores no ambiente, fazendo com que o vapor do material possa ser recombinado, limitando a quantidade de material que chega ao substrato e dificultando no controle da espessura do filme. No caso do Alumínio, este pode se combinar com o oxigênio formando óxido de alumínio.
- Ambientes onde o vácuo não é bem feito ou em ambientes onde a pressão é próxima da atmosférica, o filme depositado tende a ser não uniforme.



Fig. 21 – Equipamento para Evaporação Térmica a Vácuo.

Descrição do Processo

Na evaporação térmica, o material é colocado sobre um cadinho (Fig. 22) e é esquentando pela radiação criada por um filamento. Este cadinho é feito de molibdênio, cuja temperatura de fusão 2610°C . Este material apresenta todas as características necessárias para funcionar como fonte térmica para a deposição de Alumínio [9]. O controle da espessura do filme é feito por um cristal de Quartzo através de seu efeito piezelétrico. Uma calibração anterior é necessária para cada material. Um fator que melhora a qualidade do filme depositado é a pureza do material.



Fig. 22 – Cadinho.

6 Trabalho Experimental

6.1 Preparação do Substrato

Para a confecção da célula solar foram usadas placas quadradas de vidro cobertas inteiramente por ITO. Para a formação dos contatos do dispositivo, parte do ITO foi retirada por litografia. Outro método utilizado para a retirada deste material é realizando uma pré-limpeza com acetona e depois, usando uma fita adesiva para delimitar onde o ITO não será retirado, utiliza-se pó de zinco e HCl diluído em uma proporção de 1:4 para a remoção do mesmo. Este último método é mais simples e só é possível, pois as dimensões e formato dos contatos que se pretende obter não são muito grandes. Antes do processo de deposição, o substrato precisa ser limpo para tirar toda a impureza possível. A metodologia utilizada está especificada na Tabela 2.

Espessura do Substrato	1,1 mm
Espessura do ITO	0,7 mm
Sheet Resistance	30 Ω/\square

Tabela 1 – Especificações do substrato.

Banho ultrasônico em acetona por 20 minutos.
Banho em água deionizada para eliminação da acetona.
Banho ultrasônico em isopropanol por 10 minutos.
Banho em água deionizada para eliminação do isopropanol
Secagem usando nitrogênio.

Tabela 2 – Processo de limpeza do substrato.

A Fig. 23 é uma representação da CSO produzida, indicando o *layout* da camada de ITO sob o substrato e do Alumínio sob as camadas de polímeros, a área ocupada pela deposição dos materiais orgânicos e a região contida no quadrado

tracejado indicando sua área ativa.

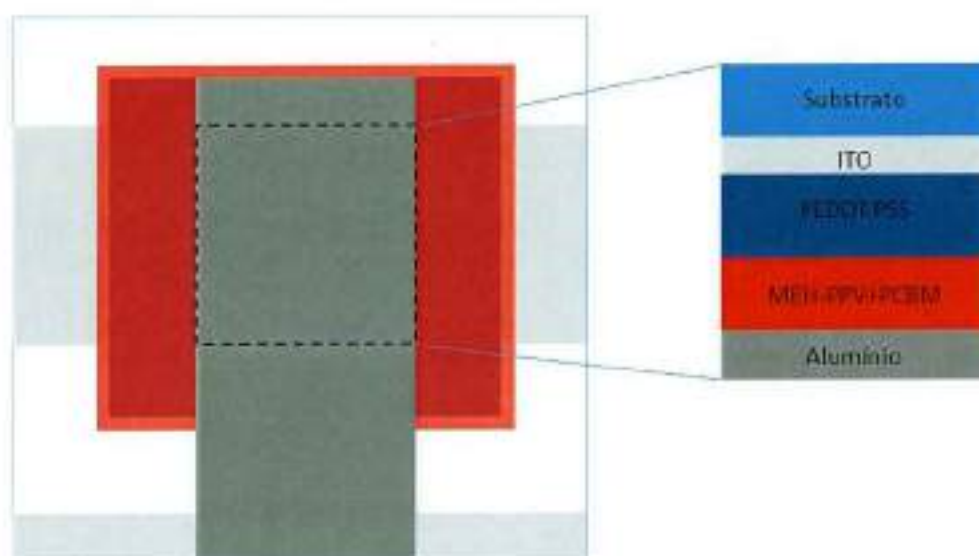


Fig. 23 – Esquema da célula solar produzida.

6.2 Fabricação do Dispositivo

A primeira etapa de fabricação foi a preparação das soluções para deposição. As soluções foram feitas misturando-se os materiais em clorofórmio numa concentração de 2%, durante 24 horas.

A segunda etapa foi a deposição das soluções anteriores para a confecção da camada ativa da célula na sala limpa do LME. Como doador de elétrons usou-se o *poli[2-metóxi,5-(2-etil-hexiloxi)-p-fenileno vinileno]* (MEH-PPV) conjugado com (6,6)-*phenyl C61-butyric acid methyl ester* (PCBM), que funciona como aceitador de elétrons. A razão de MEH-PPV e PCBM estava em 1:4⁷. O *poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poli(4-estireno sulfonado)* (PEDOT:PPS) possui duas funções. A primeira é injetar lacunas e a segunda de diminuir o potencial com o anodo. No entanto, ao contrário dos outros materiais orgânicos, cujo solvente é o clorofórmio, seu solvente é a água. Primeiro depositou-se o conjugado MEH-PPV+PCBM por *spin coating*. Os parâmetros de deposição foram 3000 RPM por 30 segundos para

⁷ Esta proporção é a melhor entre os dois materiais segundo a literatura.

uma camada fina de aproximadamente 200 nm. O substrato foi então inserido em uma estufa a 60° C por 1 hora. Em seguida, depositou-se o PEDOT:PPS (camada de 50 nm), também por *spin coating*, cujos parâmetros foram 2000 RPM por 30 segundos. O substrato com as duas camadas foram colocadas, novamente, na estufa a 100° C por 10 minutos. O último processo a ser realizado é a deposição do Alumínio, que dura em torno de 40 minutos⁸ para uma camada de 100 nm, por evaporação térmica num ambiente de alto vácuo. Após todas as etapas de deposição, o substrato é encapsulado em uma *Glovebox* (Fig. 27), em um ambiente rico em Nitrogênio.

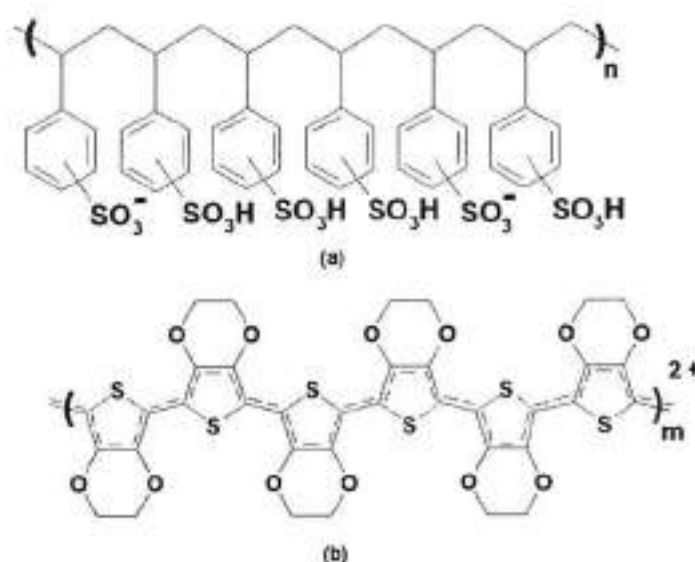


Fig. 24 – Estrutura química dos polímeros (a) PSS e (b) PEDOT. (Fonte: [19]).

⁸ O processo demora um pouco mais para a preparação do pré-vácuo e do alto-vácuo na câmara, fazendo com que o processo dure, na prática, em torno de uma hora e vinte minutos.

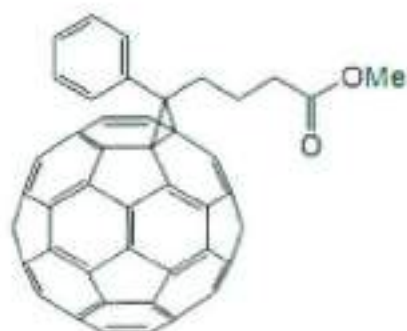


Fig. 26 – Estrutura química do PCBM.
(Fonte: [7]).

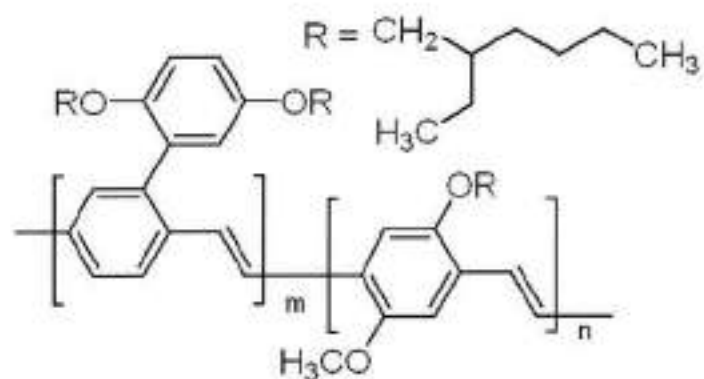


Fig. 25 – Estrutura química do MEH-PPV. (Fonte: [20]).



Fig. 27 – Glovebox.

Na Fig. 28 podemos ver o resultado final das células fabricadas.



Fig. 28 – Célula solar orgânica.

7 Resultados e Discussões

Nesta seção serão analisados todos os melhores resultados dos dispositivos fabricados⁹, mostrando seus gráficos na condição de iluminação, escuro e seus parâmetros como área, corrente de curto-circuito, tensão em aberto, eficiência, potência máxima e fator de forma. Além disso, será realizada a discussão dos mesmos. Um breve comentário também será feito a respeito das células que não funcionaram.

As células solares construídas foram fabricadas usando-se os métodos e materiais apresentados, onde a camada ativa é formada pelo MEH-PPV conjugado com o PCBM. Além disso, para sua caracterização, foram usadas as condições de teste padrão mencionadas no Capítulo 3.

Serão mostrados três dispositivos diferentes, sendo que sua diferença é o tratamento ou não do substrato. Os resultados serão apresentados na seguinte ordem:

CSO 1	Sem tratamento de substrato
CSO 2	Tratamento de Plasma de Oxigênio
CSO 3	Tratamento de UV-Ozônio

Tabela 3 – Disposição dos resultados.

Pode-se observar na Fig. 29 que a camada ativa apresenta uma forte absorção na zona visível do espectro de radiação. O gráfico mostra a fotocorrente gerada para cada comprimento de onda, onde o máximo ocorre para as cores azul e verde¹⁰.

⁹ Foram criadas cerca de 3 células para cada modelo de dispositivo.

¹⁰ As zonas de infravermelho e ultravioleta não produzem muita geração de fotocorrente.

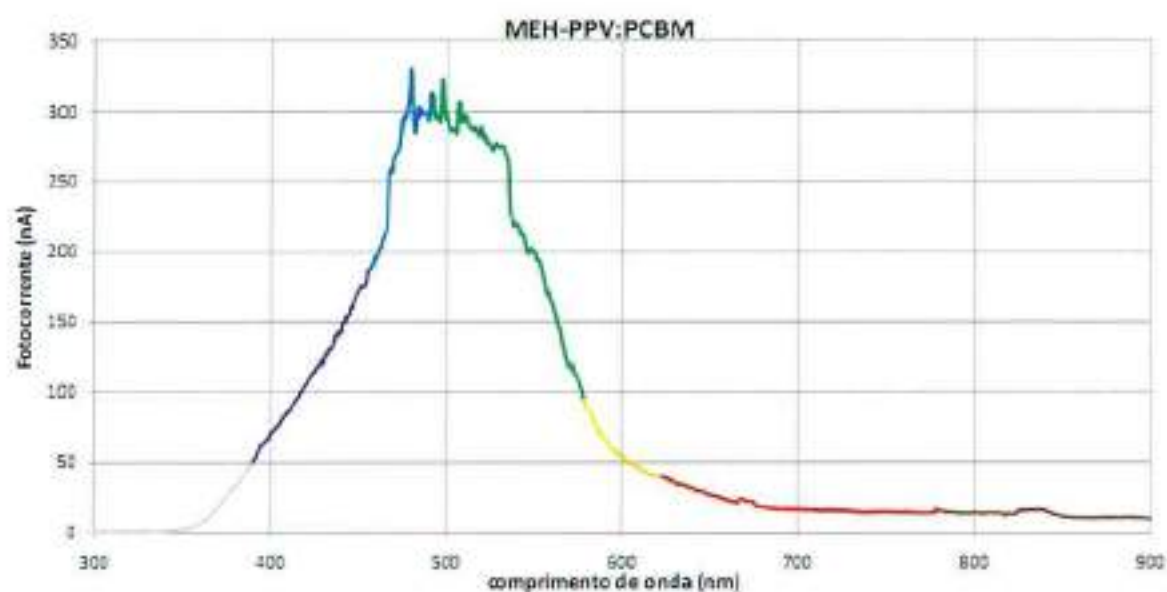


Fig. 29 – Espectro de condutividade para o conjugado MEH-PPV + PCBM. (Fonte [7]).

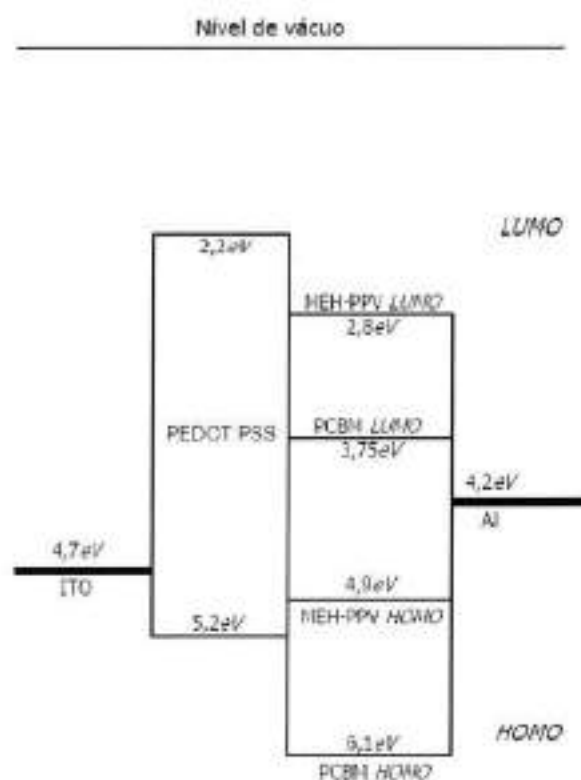


Fig. 30 – Diagrama dos níveis de energia. (Fonte [7]).

Já na Fig. 30, pode-se observar os níveis de energia da célula solar sem o

tratamento de substrato. A diferença entre os níveis de energia para o MEH-PPV é de 2,1 eV que corresponde ao comprimento de onda 589 nm. Neste pico, a absorção de luz supera $1,6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 31) [12], significando que uma camada de apenas 62 nm pode absorver cerca de 60% dessa luz incidente. Já a diferença entre os níveis de energia para o PCBM é de 2,35 eV, correspondendo a 526 nm. Conclui-se pelos níveis de energia que o *gap* de energia efetivo desta célula é dado pela diferença entre o nível $\text{LUMO}_{\text{PCBM}}$ e o nível $\text{HOMO}_{\text{MEH-PPV}}$. Esses valores mostram-se de acordo com o espectro de fotocondutividade.

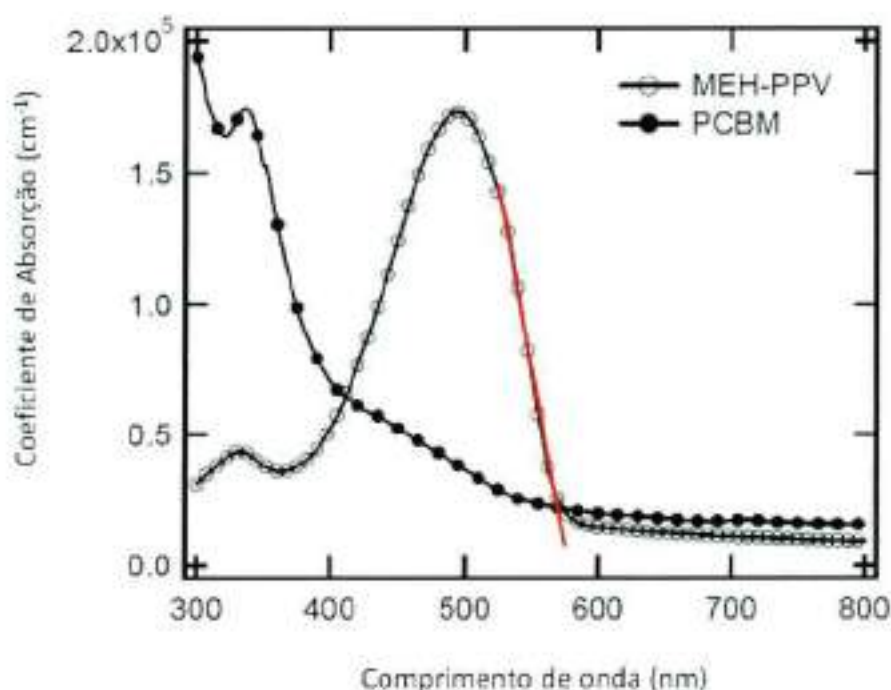
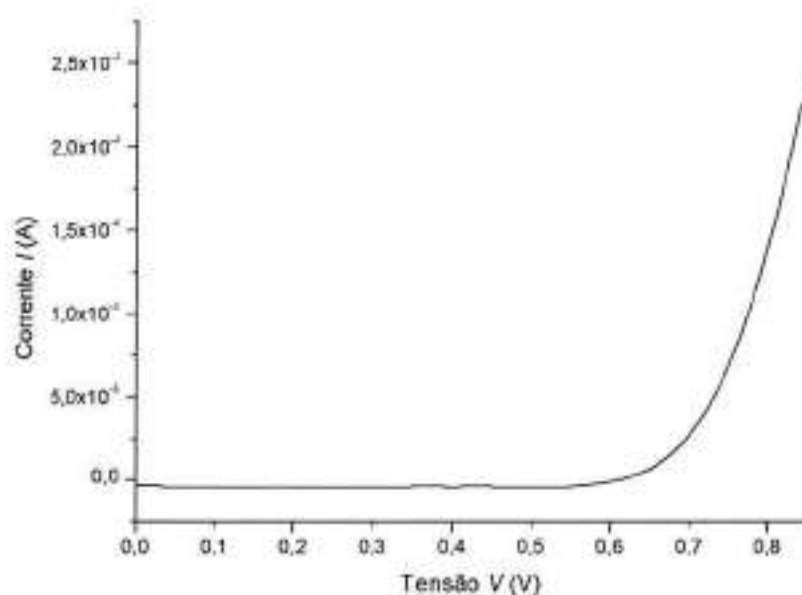
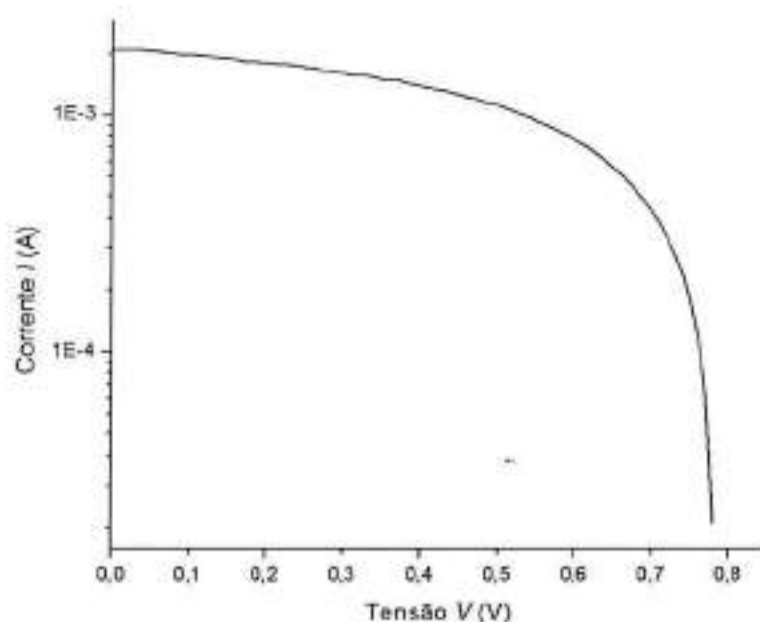


Fig. 31 – Coeficiente de Absorção. (Fonte [12]).

7.1 CSO 1 – Sem Tratamento de Substrato

A célula construída possui uma área ativa de $1,0 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ (1,0 cm x 1,0 cm). A curva sob condição sem iluminação (*dark*) pode ser vista na Fig. 32. Já na Fig. 33, observa-se a resposta desta célula sob condição de iluminação (*light*). Como fonte de iluminação usou-se o Simulador Solar Oriel® Xenon Arc Lamp Solar Simulator do Instituto de Química da USP (IQUSP). Este gráfico corresponde à porção $0 < V < V_{oc}$, de interesse para uma célula solar.

Fig. 32 – Curva I x V da CSO 1 (*dark*).Fig. 33 – Curva I x V da CSO 1 (*light*).

Através da análise dos resultados obtidos e dos gráficos extraídos, pode-se obter o valor de V_{oc} ($7,85 \times 10^{-1}$ V) e de I_{sc} ($1,9 \times 10^{-3}$ A), que são valores relativamente elevados. Com esses valores, calcula-se a potência máxima teórica como aproximadamente 1,5 mW. No entanto, a potência máxima fornecida pela célula é de somente 0,56 mW, indicando que a potência máxima extraída da mesma

ainda está muito longe do limite teórico: ela contribui para um fator de forma de 37%. Na Fig. 34, apresenta-se a potência máxima (P_M) (dada pela área hachurada do gráfico) fornecida pela célula em relação ao produto $V_{oc} \times I_{sc}$ (dada pelo maior retângulo). Este dispositivo tem uma eficiência de conversão de luz em energia elétrica de 0,56%. Estes valores estão resumidos na Tabela 4.

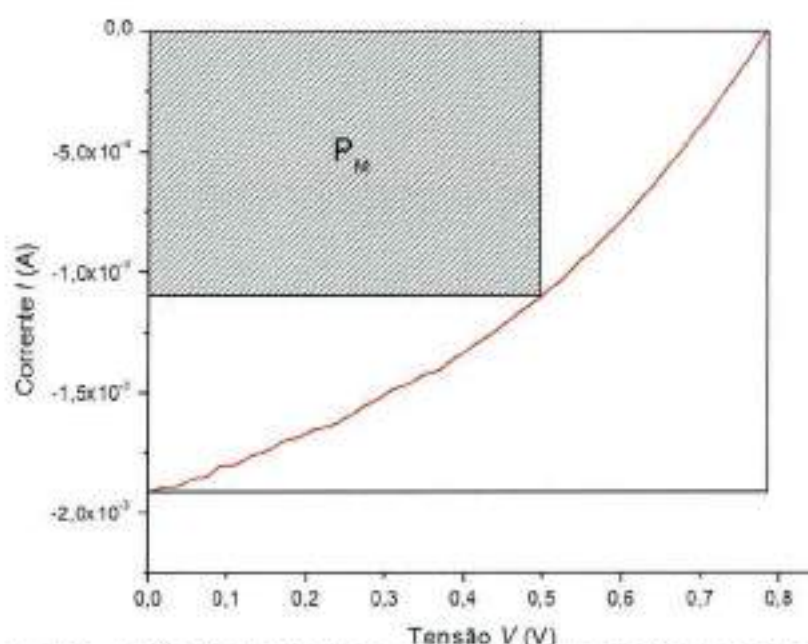


Fig. 34 – Potência máxima fornecida em relação à potência máxima teórica da CSO 1.

CSO 1 – Sem tratamento	
Área (m ²)	$1,0 \times 10^{-4}$
V_{oc} (V)	$7,85 \times 10^{-1}$
I_{sc} (A)	$1,9 \times 10^{-3}$
J_{sc} (A/m ²)	19
V_M (V)	$4,38 \times 10^{-1}$
I_M (A)	$1,27 \times 10^{-3}$
P_M (W)	$5,56 \times 10^{-4}$
FF (%)	37,3
η (%)	0,56

Tabela 4 – Parâmetros da CSO 1.

7.2 CSO 2 – Tratamento de Plasma de Oxigênio

A segunda célula construída, passou pelo tratamento de plasma de Oxigênio

descrito no Capítulo 4. Esta célula segue a mesma arquitetura da anterior, com uma área ativa também de $1,0 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ($1,0 \text{ cm} \times 1,0 \text{ cm}$). Nas Fig. 35 e Fig. 36, pode-se observar as curvas nas condições de escuro (*dark*) e sob iluminação (*light*), respectivamente. A fonte de luz utilizada é a mesma do experimento anterior.

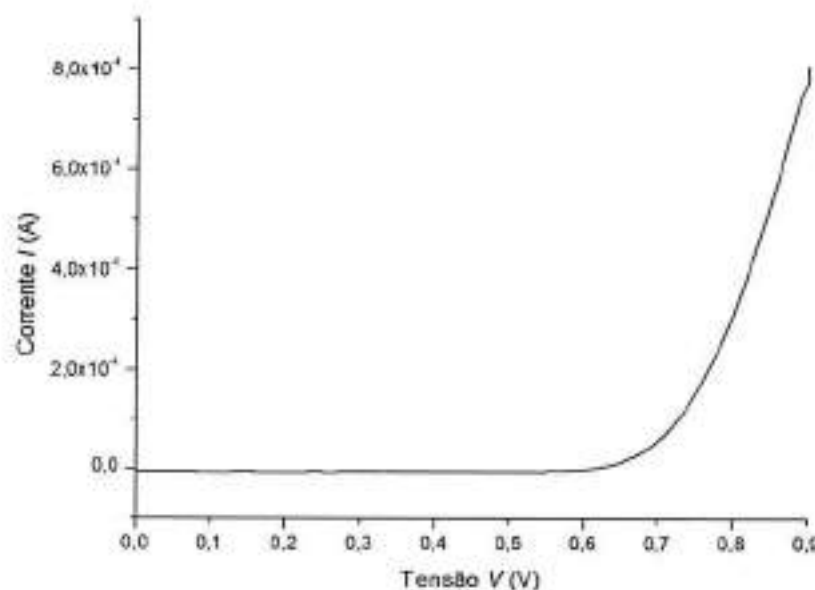


Fig. 35 – Curva $I \times V$ da CSO 2 (*dark*).

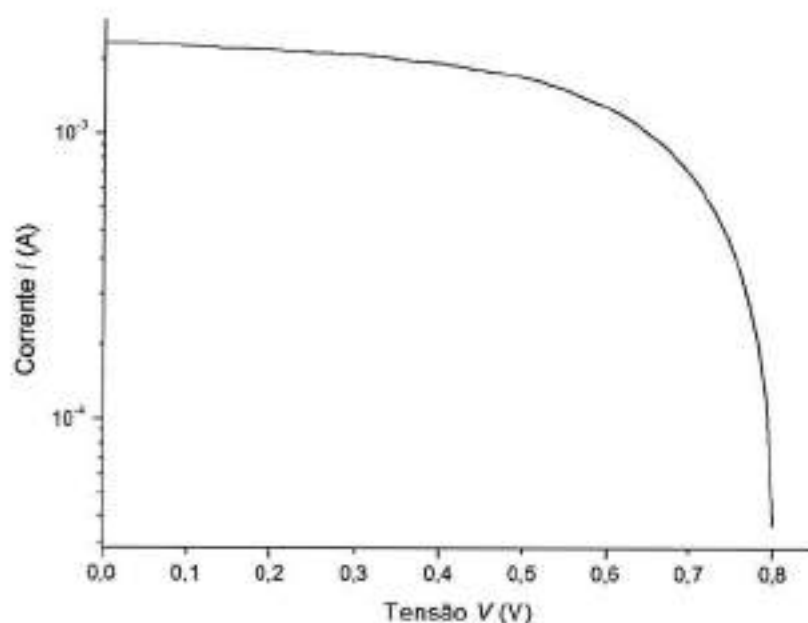


Fig. 36 – Curva $I \times V$ da CSO 2 (*light*).

Fazendo a análise dos resultados obtidos, constata-se que a tensão de circuito aberto V_{oc} corresponde a $8,06 \times 10^{-1}$ V e a corrente de curto-circuito I_{sc} corresponde a $2,1 \times 10^{-3}$ A. Com base nestes valores, chega-se a potência máxima teórica de 1,69 mW, que se contrasta com a potência real fornecida de 0,797 mW. Estes resultados indicam um fator de forma de 47,1%. A Fig. 37 mostra a potência máxima (P_M) fornecida pela célula. Além disso, a CSO 2 possui uma eficiência de conversão de 0,79%. Estes dados estão resumidos na Tabela 5.

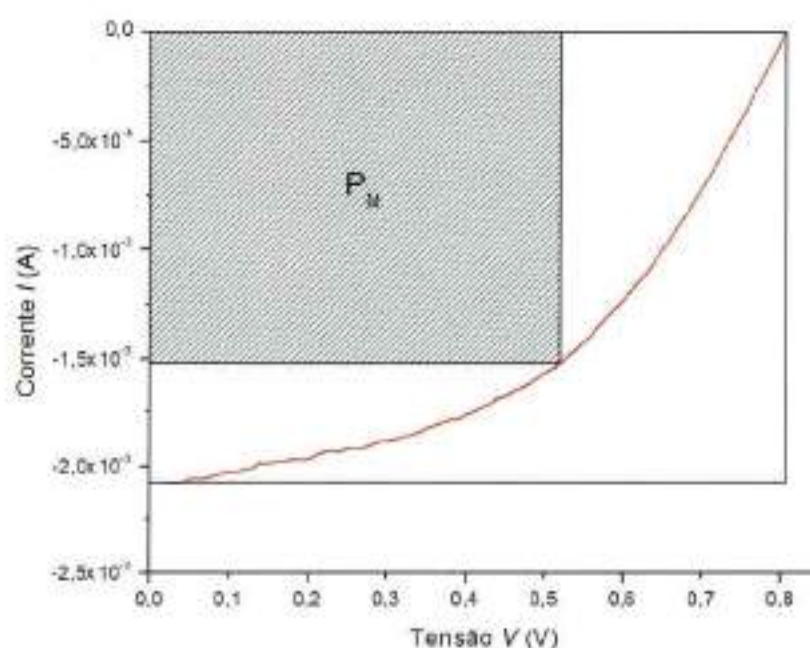


Fig. 37 – Potência máxima fornecida em relação à potência máxima teórica da CSO 2.

CSO 2 – Tratamento de Plasma de Oxigênio	
Área (m ²)	$1,0 \times 10^{-4}$
V_{oc} (V)	$8,06 \times 10^{-1}$
I_{sc} (A)	$2,1 \times 10^{-3}$
J_{sc} (A/m ²)	21
V_M (V)	$5,2 \times 10^{-1}$
I_M (A)	$1,52 \times 10^{-3}$
P_M (W)	$7,97 \times 10^{-4}$
FF (%)	47,1
η (%)	0,79

Tabela 5 – Parâmetros da CSO 2.

7.3 CSO 3 – Tratamento de UV-Ozônio

No ultimo modelo de célula construída, o substrato foi tratado segundo o processo de UV-Ozônio, discutido no Capítulo 4. A área ativa deste dispositivo possui as mesmas dimensões dos anteriores, assim como toda a sua arquitetura. As Fig. 38 e Fig. 39 mostram os resultados obtidos desta célula, quando a mesma está sob condições de escuro (*dark*) e sob iluminação (*light*), respectivamente.

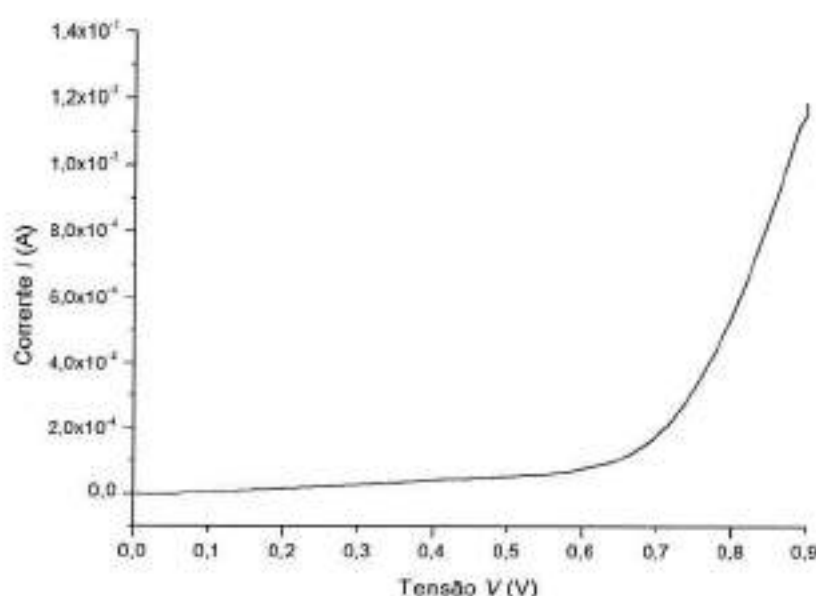


Fig. 38 – Curva I x V da CSO 3 (*dark*).

A averiguação dos resultados mostra que esta célula apresenta uma potência máxima teórica de 1,6 mW, calculada a partir da tensão de circuito aberto V_{oc} equivalente a $7,65 \times 10^{-1}$ V e da corrente de curto-circuito I_{sc} equivalente a $2,08 \times 10^{-3}$ A. A potência máxima P_M fornecida pela célula é de 0,797 mW e pode ser vista na Fig. 40. Calcula-se também os valores de fator de forma (46,4%) e de eficiência de conversão (0,74).

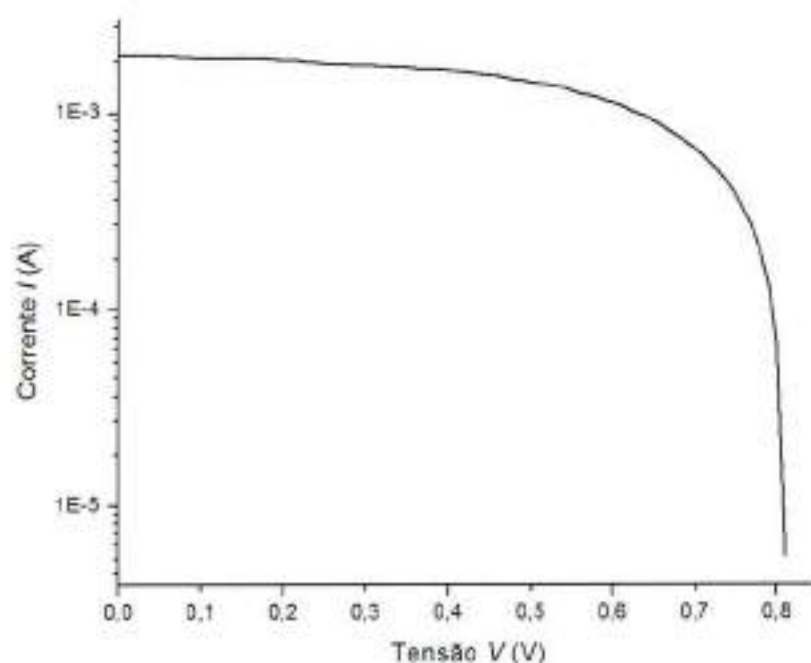


Fig. 39 – Curva I x V da CSO 3 (light).

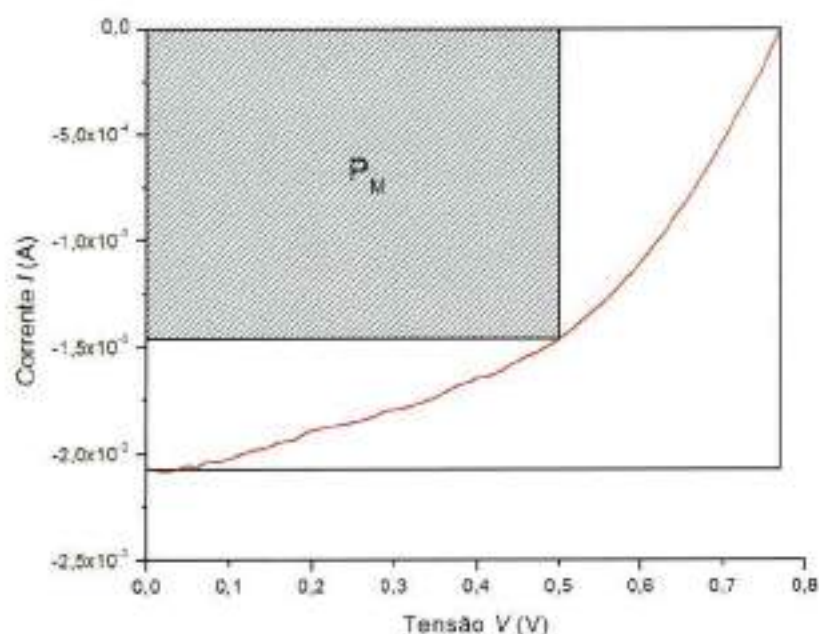


Fig. 40 – Potência máxima fornecida em relação à potência máxima teórica da CSO 3.

CSO 3 – Tratamento de UV-Ozônio	
Área (m ²)	$1,0 \times 10^{-4}$
V _{oc} (V)	$7,65 \times 10^{-1}$
I _{sc} (A)	$2,08 \times 10^{-3}$

J_{sc} (A/m ²)	20,8
V_M (V)	$5,0 \times 10^{-1}$
I_M (A)	$1,47 \times 10^{-3}$
P_M (W)	$7,38 \times 10^{-4}$
FF (%)	46,4
η (%)	0,74

Tabela 6 – Parâmetros da CSO 3.

7.4 Discussão dos Resultados

Na Tabela 7 encontram-se os resultados dos testes realizados para melhor comparação.

	CSO 1	CSO 2	CSO 3
Área (m ²)	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$
V_{oc} (V)	$7,85 \times 10^{-1}$	$8,06 \times 10^{-1}$	$7,65 \times 10^{-1}$
I_{sc} (A)	$1,9 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$2,08 \times 10^{-3}$
J_{sc} (A/m ²)	19	21	20,8
V_M (V)	$4,38 \times 10^{-1}$	$5,2 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^{-1}$
I_M (A)	$1,27 \times 10^{-3}$	$1,52 \times 10^{-3}$	$1,47 \times 10^{-3}$
P_M (W)	$5,56 \times 10^{-4}$	$7,97 \times 10^{-4}$	$7,38 \times 10^{-4}$
FF (%)	37,3	47,1	46,4
η (%)	0,56	0,79	0,74

Tabela 7 – Resumo dos Resultados.

Para comparação dos resultados todas as células foram construídas sobre o mesmo substrato e com a mesma área ativa. O primeiro comentário é ser feito é sobre a dimensão da área ativa. Na literatura, muito dos resultados são expostos a partir de células de área muito pequena (~ 25 mm²). Isso acontece, pois os resultados obtidos com células deste tamanho são em sua grande maioria melhores devido a fatores como melhor morfologia e filmes mais uniformes. Os resultados obtidos com as células de 100 mm² são muito bons e possuem grande mérito.

O tratamento com Plasma de Oxigênio melhorou o desempenho da célula significativamente quando comparado com a célula sem qualquer tratamento. Observando a Tabela 7 nota-se que todos os parâmetros aumentaram, destacando-se a eficiência. Isso pode ser explicado por várias razões. Primeiramente o tratamento funciona como uma limpeza mais profunda do substrato eliminando os

contaminantes presentes na superfície, principalmente carbono e hidrocarbonetos. Segundo fator muito importante é que, após o tratamento o polímero se deposita mais facilmente sobre a superfície [21], deixando o filme mais uniforme e contribuindo para o melhor funcionamento da célula. Finalmente, o tratamento aumenta a função de trabalho do ITO, diminuindo a barreira de *Schottky* criada na interface Metal-Semicondutor porque o nível de Fermi do ITO se aproxima mais do nível do PEDOT:PSS (Fig. 41). Isto implica no funcionamento da célula de duas formas: há o aumento do valor de V_{oc} e há o aumento de injeção de lacunas no dispositivo. Estas duas características implicam fortemente no resultado final da CSO.

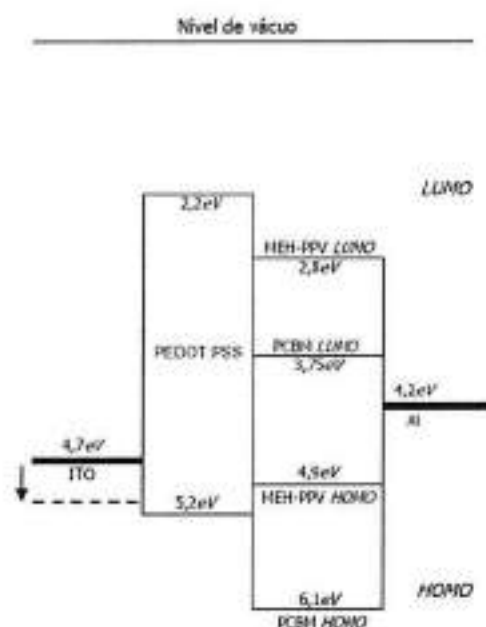


Fig. 41 – Aumento do nível de Fermi do ITO.

O tratamento com UV-Ozônio também melhorou o desempenho da célula. Pode-se observar pelos resultados que, apesar de não ter havido um aumento no valor de V_{oc} os valores do Fator de Forma e da eficiência aumentaram semelhantemente. Isso acontece, pois este tratamento não é agressivo com o substrato [17]. Isso faz com que variações na resistência de folha, espessura, transmitância óptica e outras propriedades sejam muito baixas. Acredita-se que a resistência interna do dispositivo seja menor, contribuindo para um melhor

funcionamento. Além disso, esse tratamento, assim como o anterior, funciona como uma limpeza mais profunda eliminando materiais orgânicos da superfície do substrato.

Foi constatado que, independentemente do tipo de tratamento, a CSO possui um tempo de vida muito curto, de algumas horas, mesmo com o encapsulamento. Isso se deve à degradação do material, que não consegue mais atuar como um material semicondutor.

Pode-se perceber que, apesar da célula funcionar sem qualquer tipo de tratamento, sua eficiência é melhorada profundamente quando algum tratamento é realizado. Com base nos resultados e nas características dos processos, para a célula solar o tratamento de UV-Ozônio mostra-se mais apropriado, pois não deforma o substrato e obtém-se qualitativamente o mesmo resultado que a célula tratada com Plasma de Oxigênio.

8 Conclusões

As células solares são hoje uma das maiores fontes de energia renovável do mundo e o uso de tal energia só tende a aumentar ao longo dos anos. O estudo de CSO é um tema bem atual e que tem tido esforços tanto de meios acadêmicos quanto industriais. Não se pode deixar de mencionar que as vantagens desse novo paradigma em células solares colaboram para que esforços e investimentos sejam feitas na área.

Ao longo do trabalho foram apresentados conceitos sobre as CSO, culminando na fabricação e caracterização de dispositivos do tipo de heterojunção: células cuja camada ativa era uma mistura de polímero com nanoestruturas de carbono. Além disso, esse trabalho mostrou que é possível construir e desenvolver células solares orgânicas usando os equipamentos atuais disponíveis no LME.

Para um primeiro desenvolvimento da tecnologia na Escola Politécnica, os resultados obtidos foram bastante satisfatórios e abrem o caminho para novas pesquisas para a melhora dos resultados encontrados. Mostrou-se também que a metodologia aplicada é reprodutível e que novas células baseadas nesta podem ser fabricadas.

Além de fabricação da CSO em si, houve um estudo sobre tratamento de substrato para a melhora na eficiência da mesma. Os resultados obtidos desse estudo podem ser melhor observados na Tabela 7, onde se pode comparar as células desenvolvidas no trabalho. A partir desta, conclui-se que ambos os tratamentos melhoram o desempenho da CSO, como pode-se ver nos valores do Fator de Forma (FF) e Eficiência (η).

Isso ocorre, pois os tratamentos fazem com que mais lacunas sejam injetadas no dispositivo e facilita a passagem destas para o eletrodo ao diminuir a função de trabalho do ITO. No entanto, devido a maior simplicidade no processo e não alteração da superfície, o tratamento de UV-Ozônio torna-se um melhor candidato.

Conclui-se também que os principais objetivos a serem alcançados de agora em diante, fora o óbvio aumento de eficiência, é a busca por substratos flexíveis para a produção de dispositivos não rígidos como, por exemplo, o PET.

9 Trabalhos Futuros

A seguir serão apresentados alguns pontos, como sugestão, para próximos trabalhos e desenvolvimentos, que não puderam ser estudados durante o trabalho:

- Aplicação de uma camada fina de LiF depois da aplicação da camada ativa e antes da deposição do Alumínio. Esta camada tem a mesma função da camada PEDOT e aumentaria a corrente I_{sc} e o Fator de Forma.
- Estudo mais aprofundado da resistência interna da célula e sua contribuição para o desempenho da CSO.
- Estudo aprofundado da morfologia das camadas depositadas. Sabe-se que para as CSO, a morfologia das camadas desempenham um papel muito importante e quanto melhor a morfologia, melhores resultados são obtidos.
- Uso de outros polímeros para serem conjugados com o PCBM, como o P3HT (*poly(3-hexylthiophene)*).
- Uso de substratos mais polidos e sua influência no resultado final.

10 REFERÊNCIAS

1. SHROTRIYA, V. et al. Accurate Measurement and Characterization of Organic Solar Cells. **Advanced Functional Material**, v. 16, p. 2016-2023, 2006.
2. UPSON, S. Green Tech. **IEEE Spectrum**, 2008. Disponível em: <<http://spectrum.ieee.org/green-tech/solar/how-free-is-solar-energy>>. Acesso em: 13 Novembro 2009.
3. JÄGER-WALDAU, A. **PV Status Report 2003**. Institute for Environment and Sustainability. Eur. Commission. 2003.
4. BRABEC, C. J.; DURRANT, J. R. Solution-Processed Organic Solar Cell. **MRS Bulletin**, v. 33, p. 670-675, 2008.
5. SHAHEEN, S. E.; GINLEY, D. S.; JABBOUR, G. E. Organic-Based Photovoltaics: Toward Low-Cost Power Generation. **MRS Bulletin**, v. 30, p. 10-19, 2005.
6. DENNLER, G.; SARICIFTCI, N. S. Flexible Conjugated Polymer-Based Plastic Solar Cells: From Basics to Applications. **Proceedings of the IEEE**, v. 93, n. 8, p. 1429-1439, 2005.
7. PINHO, R. M. **Células Solares Orgânicas Baseadas em MEH-PPV**. Departamento de Física, Universidade de Aveiro. Aveiro, p. 46. 2009.
8. HOPPE, H.; SARICIFTCI, N. S. Organic solar cells: An overview. **J. Mater. Res.**, v. 19, p. 1924-1945, 2004.
9. GEBEYEHU, D. Highly Efficient p-i-n Type Organic Photovoltaic Cells. **Thin Solid Films**, v. 451-452, p. 29-32, 2004.
10. MOLITON, A.; NUNZI, J. How to Model the Behavior of Organic Photovoltaic Cells. **Polymer International**, v. 55, n. 6, p. 583-600, 2006.
11. SPANGGAARD, H.; KREBS, F. C. A brief history of the development of organic and. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 83, p. 125-146, 2004.
12. AERNOUTS, T. **Organic Bulk Heterojunction Solar Cells**. Katholieke Universiteit Leuven. Leuven, Bélgica, p. 203. 2006.

13. GOETZBERGER, A.; HEBLING, C.; SCHOCK, H. Photovoltaic materials, history, status and outlook. **Materials Science and Engineering**, v. 40, p. 1-46, 2003.
14. SCHARBER, M. C. et al. Design Rule for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells - Towards 10% Energy-Conversion Efficiency. **Advanced Materials**, v. 18, p. 789-794, 2006.
15. NEWPORT. 450 - 1000 W Solar Simulators. **Newport**, 2009. Disponível em: <<http://www.newport.com/450-1000-W-Solar-Simulators/373272/1033/catalog.aspx>>. Acesso em: 29 Outubro 2009.
16. RESEARCH, P. A. Overview 273A. **Princeton Applied Research**, 2009. Disponível em: <http://www.princetonappliedresearch.com/products/product.cfm?Product_Id=9>. Acesso em: 29 Outubro 2009.
17. SANTOS, E. R. **Estudos de Tratamento Superficiais em Substratos de Óxidos Transparentes Condutivos para a Fabricação de Dispositivos Poliméricos Eletroluminescentes**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 231. 2009.
18. CEPSTR CLEAN ROOM AT COLUMBIA UNIVERSITY. Spin Coat Theory, 2009. Disponível em: <<http://www.clean.cise.columbia.edu/process/spintheory.pdf>>. Acesso em: 25 Abril 2009.
19. STARCK, H. C. Especificações do Material PEDOT-PPS. **H. C. Starck**, 2009. Disponível em: <http://www.clevios.com/index.php?page_id=602>. Acesso em: 1 Maio 2009.
20. SIGMA-ALDRICH. Especificações do Material MEH-PPV. **SIGMA-ALDRICH**, 2009. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>>. Acesso em: 1 Maio 2009.
21. YOU, Z. Z. An Investigation into the Effects of Oxygen Plasma Discharge on Tin-doped Indium Oxide Thin Films. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 160, p. 29-34, 2007.
22. MAISSEL, L. I.; GLANG, R. **Handbook of Thin Film Technology**. EUA: McGraw-Hill, 1970.

23. FONSECA, F. J. **Desenvolvimento de um Célula Solar de Silício para Aplicações Espaciais**. Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 131. 1985.
24. BRABEC, C. J. et al. Production Aspects of Organic Photovoltaics and Their Impact on the Commercialization of Devices. **MRS Bulletin**, v. 30, p. 50-52, 2005.
25. VEENSTRA, S. C.; LOOS, J.; KROON, J. M. Nanoscale Structure of Solar Cells Based on Pure Conjugated Polymer Blends. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 15, n. 8, p. 727-740, 2007.
26. NODARI, F. M. **Propriedades Opto-Elétricas de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos em Bicamadas**. Universidade do Paraná. Curitiba, p. 95. 2005.
27. HUMMELEN, J. C. et al. Polymer Photovoltaic Cells with Conducting Polymer Anodes. **Adv. Materials**, v. 14, n. 9, p. 662-665, 2002.
28. SCOTT, J. C. et al. Degradation and Failure of MEH-PPV light-emitting diodes. **Photosynthesis Research**, v. 87, p. 73-81, 2006.
29. SERVICE, R. F. Organic Solar Cells Playing Catch-Up. **Science**, v. 306, p. 2034, 2004.
30. JøRGENSEN, M.; NORRMAN, K.; KREBS, F. C. Stability/Degradation of Polymer Solar Cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 92, p. 686-714, 2008.