

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

Gabriel de Melo Borges

Estudo da fotofísica de células solares orgânicas

São Carlos

2025

Gabriel de Melo Borges

Estudo da fotofísica de células solares orgânicas

Trabalho de conclusão de curso apresentado
ao Programa de Graduação em Física do
Instituto de Física de São Carlos, da
Universidade de São Paulo, para a obtenção
do título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Barbeitas
Miranda

Versão original

São Carlos
2025

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

AGRADECIMENTOS

Agradeço hoje à minha família por todos os momentos em que fui acolhido, desde minha criação até hoje. Em especial, minha mãe Sandra e meu pai Manuel pelo amor simples e digno que me encanta e nutre até hoje, também pelas raízes e ensinamentos aprendidos. À minha irmã Daniela agradeço por todos os livros emprestados, também pelo carinho e cuidado desde criança. Aos meus amigos, por me concederem espaço em suas vidas e por compartilharem os momentos com tamanha afeição.

Agradeço imensamente minha namorada Nicole, ela quem me apresentou um modo lindo se amar. Agradeço por cada momento ao seu lado, por cada sentimento construído e por todo apoio sempre. Sua amizade, além do amor, me impulsiona e me ajuda a ver o mundo por outros olhos. Agradeço também sua família que, com tanto carinho, me acolhe e abraça.

Gostaria de agradecer ao Grupo de Polímeros pela oportunidade de desenvolver esse trabalho e pela colaboração nesse caminho. Em especial gostaria de agradecer ao Dr. Anderson Gavim pelos ensinamentos e paciência, também ao professor Dr. Paulo Miranda pelos conselhos e pelas oportunidades ao longo do curso.

RESUMO

BORGES, G. **Estudo da fotofísica de células solares orgânicas.** 2025. 23 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2025.

As células solares orgânicas do tipo heterojunção de volume (*Bulk Heterojunction Organic Solar Cells BHJ-OSCs*) exibiram avanços em eficiência devido principalmente à combinação de polímeros conjugados de alta absorvidade na região visível do espectro solar (ex: PM6) com novas moléculas aceitadoras de elétrons que absorvem no infravermelho próximo (ex: Y6). A dinâmica de carga em um dispositivo envolve a geração, separação, transporte, extração e recombinação dos portadores de carga (elétrons e buracos) após a absorção de luz. Para otimizar a eficiência de conversão de energia é fundamental compreender os processos associados à dinâmica de cargas. Então, foram estudados dispositivos com o polímero doador de elétrons PM6 com duas massas moleculares (Mw) diferentes, misturado à molécula aceitadora de elétrons Y6. Para caracterização optoeletrônica dos dispositivos fabricados foram extraídos os parâmetros fotovoltaicos como corrente de curto-circuito, tensão de circuito aberto e fator de preenchimento. A diferença nos parâmetros fotovoltaicos indica um melhor desempenho das células cuja camada ativa possui o polímero doador com maior Mw. Ademais, foram realizadas medidas elétricas transientes, tanto em condições de curto-circuito quanto de circuito aberto, bem como espectroscopia de absorção transiente, no intuito de avaliar os tempos de extração e decaimento das cargas fotoinduzidas. Os resultados indicam que os tempos de extração são semelhantes entre os dispositivos, porém com uma extração mais eficiente para o PM6 de maior Mw. Além disso, os resultados indicam menor perda por recombinação para o PM6 de maior Mw. Para investigar possíveis causas dessas diferenças, a morfologia da camada ativa foi analisada por meio de medidas de microscopia de força atômica, considerando a correlação entre morfologia e comportamento fotofísico.

Palavras-chave: Células solares orgânicas. Dinâmica de carga. Espectroscopia de absorção transiente. Transiente elétrico.

1 INTRODUÇÃO

A transição para uma matriz energética sustentável é uma necessidade global para assegurar a viabilidade ambiental na sociedade moderna (1). Nesse contexto, os dispositivos fotovoltaicos orgânicos apresentam-se como alternativa promissora para geração de energia elétrica limpa por serem leves e flexíveis (2), além de seu potencial de fabricação a baixo custo (3). Estudos recentes indicam que essas tecnologias atingem eficiências de até 20% (4–6), o que demonstra o seu potencial competitivo dentro do mercado de energia renovável. As células solares orgânicas evoluíram em três gerações principais: a primeira baseada em heterojunções planares (7), a segunda em misturas doadoras-aceitadoras que melhoraram a separação de cargas (8), e a terceira explora novos materiais não fulerenos para maior eficiência e estabilidade (4, 9). Esse trabalho tem como foco a caracterização de células solares orgânicas (*Organic Solar Cells - OSCs* baseadas na arquitetura de heterojunção de volume (*Bulk Heterojunction - BHJ*), utilizando PM6 como polímero doador e Y6 como aceitador de elétrons, materiais não fulerenos com alta absorção no espectro solar quando comparados às outras blendas (10).

1.1 Objetivos

O objetivo geral deste estudo é fabricar OSCs-BHJ, utilizando o polímero PM6 como doador e Y6 como aceitador e caracterizar as propriedades optoeletrônicas. Em particular, os objetivos podem ser resumidos em:

- Fabricação de OSCs com camada ativa PM6:Y6.
- Caracterização e discussão dos mecanismos de geração, extração e recombinação de cargas, através das medidas transientes que fornecem o tempo de vida das cargas.
- Investigar o papel da massa molecular do PM6 no desempenho fotovoltaico.

1.2 Princípio de funcionamento de uma OSC-BHJ

Os polímeros são compostos por longas cadeias carbônicas, podendo as mesmas ser conjugadas (alternância entre ligações simples e ligações duplas) ou não. A condutividade elétrica desses polímeros está diretamente ligada à sua hibridização eletrônica (11). A ligação simples (σ) resulta da sobreposição frontal dos orbitais atômicos, formando uma ligação forte e localizada (11). A ligação dupla (π) ocorre devido à sobreposição lateral dos orbitais atômicos p não hibridizados (11), criando uma nuvem eletrônica deslocalizada acima e abaixo da cadeia. Em polímeros conjugados, a alternância de ligações simples e duplas ($-C=C-C=C-$) estabelece um sistema π estendido, onde os elétrons π podem se mover ao longo da cadeia (12).

Nas células solares orgânicas (OSCs), os elétrons no estado fundamental estão deslocalizados ao longo da cadeia polimérica do material doador, ocupando orbitais moleculares até o nível de energia mais alto ocupado, conhecido como HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). Este comportamento é análogo ao preenchimento de uma banda de valência em materiais semicondutores (13). Quando o material absorve fótons, elétrons podem ser promovidos ao LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), equivalente ao início da banda de condução, formando um exciton, um par fortemente ligado elétron-buraco com spin oposto, em estado singuleto.

Como os excitons possuem curto raio de difusão ($\approx 10\text{nm}$) (14), eles devem alcançar rapidamente a interface entre o material doador e o aceitador. É nessa interface que ocorre a dissociação eficiente do exciton, impulsiona pela diferença entre os níveis de LUMO do doador (D) e do aceitador (A), resultando na geração de cargas livres que podem ser extraídas pelos eletrodos (14). Então, a eficiência dessas células depende não apenas da absorção de luz, mas também da estrutura molecular e energética que favorecem a dissociação e extração de cargas.

O funcionamento de uma célula solar orgânica pode ser descrito por etapas: (A) absorção de luz e formação do exciton, (B) difusão do exciton até a interface D/A e dissociação do exciton, (C) transporte de portadores de carga (elétrons e buracos), (D) extração de cargas pelos eletrodos, como mostra a Fig. 1 em uma perspectiva espacial. Já a Fig. 2 mostra uma perspectiva dos níveis de energia entre doador e aceitador, além de mapear temporalmente cada processo. O termo fotogeração de carga é atribuído à formação de cargas totalmente dissociadas após a absorção de luz. Existem processos que limitam a conversão de energia: (E) decaimento radiativo do exciton, (F) aprisionamento de cargas (trapping) e (G) recombinação bimolecular de cargas. A eficiência de um dispositivo está relacionada ao conjunto de eventos que contribuem positivamente para a geração e extração de cargas, enquanto que outros eventos limitam esses processos.

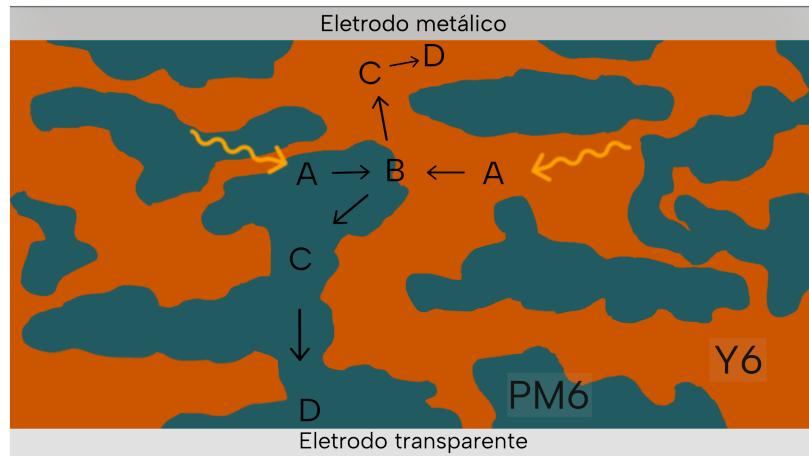
1.2.1 Absorção de luz e geração do exciton

Em semicondutores orgânicos, a primeira etapa do processo de fotogeração de carga é a absorção de luz pela camada ativa, composta pela blenda de material doador (D) e aceitador (A). A partir da absorção de luz, o fóton absorvido pelo material doador (Fig. 2 (a)) ou aceitador (Fig. 2 (b)) promove um elétron do HOMO para o LUMO, criando um par elétron-buraco ligado pela interação Coulombiana, o qual é denominado exciton.

1.2.2 Estágio de transferência de carga e geração de cargas livres

O exciton difunde-se até a interface D/A, onde o elétron do doador pode ser transferido ao aceitador e o buraco pode ser transferido do aceitador para o doador devido às diferenças de energia entre os níveis LUMO (ou HOMO) nos materiais, como mostram

Figura 1 – Ilustração esquemática do funcionamento de uma célula solar orgânica. O mecanismo de geração de carga: (A) absorção de luz e formação do exciton, (B) difusão do exciton até a interface doador/aceitador e formação do estado de transferência de carga CT, (C) dissociação do estado CT e geração de portadores de carga, (D) difusão de portadores de carga e extração pelos eletrodos.



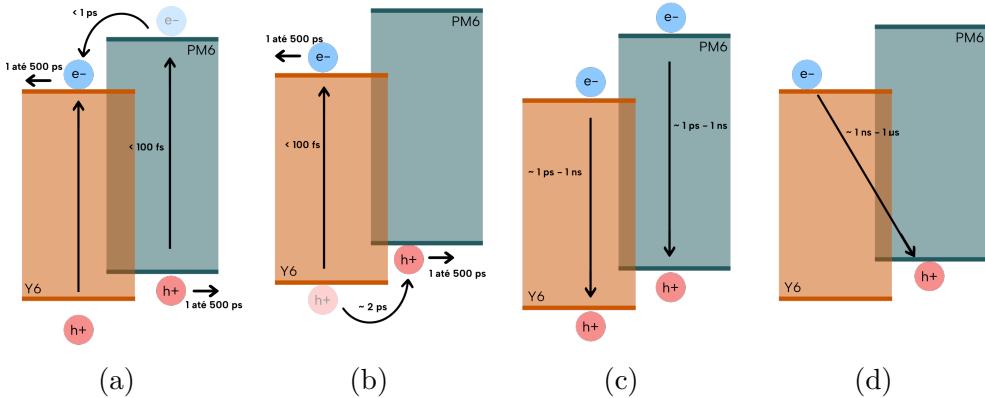
Fonte: Autoria própria.

as Fig. 2 (a) e (b). Nessa etapa, o par elétron-buraco através da interface D/A é chamado de estado de transferência de carga (CT), em que o par ainda está ligado por força coulombiana através da interface D/A. Em seguida, o par pode dissociar-se por ação do campo elétrico interno no intervalo de tempo de femtosegundos (10) e gerar portadores de cargas livres (elétrons e buracos).

1.2.3 Transporte e coleta de cargas

Após a dissociação dos excitons em cargas livres, o transporte de portadores de carga em dispositivos fotovoltaicos orgânicos ocorre por dois mecanismos principais: difusão e arraste (*drift*) (15). A corrente de difusão surge do gradiente de concentração de portadores (16), impulsionando-os de regiões com alta densidade de carga para regiões menos concentradas. Já a corrente de arraste resulta da ação do campo elétrico interno (16), estabelecido pela diferença de potencial entre os eletrodos, relacionada à diferença de função trabalho dos materiais de contato. Este campo impulsiona os portadores em direção aos respectivos eletrodos e o deslocamento ocorre na ordem de ns até μ s (10). A eficiência do transporte depende, portanto, tanto da mobilidade dos portadores quanto da morfologia e da distribuição de campos elétricos na camada ativa (17).

Figura 2 – Ilustração esquemática dos níveis de energia na camada ativa. (a) Absorção de luz pelo PM6 (doador), transferência de elétrons do LUMO do doador para o LUMO do doador e separação de cargas livres, (b) absorção de luz pelo Y6 (aceitador) e transferência de buracos do HOMO do aceitador para o HOMO do doador e separação de cargas livres, (c) recombinação geminada no PM6 e Y6, (d) recombinação bimolecular.



Fonte: Autoria própria.

1.2.4 Dinâmica de recombinação de cargas

Nas células solares orgânicas, as perdas ocorrem principalmente quando os pares elétron-buraco (éxcitons) gerados pela luz não conseguem se separar completamente ou, após a separação, voltam a se combinar antes de serem extraídos. A perda por decaimento radiativo do éxciton (18) ocorre ainda no estado de atração coulombiana próximo à interface doador-aceitador, no intervalo de tempo de 1 ps até 1 ns (10). Há também a recombinação bimolecular de cargas, quando elétrons e buracos livres se associam novamente na interface D/A durante seu transporte no volume ativo (18) na escala de tempo até μs (10). Além disso, defeitos estruturais ou impurezas podem originar recombinação assistida por armadilhas (19), que ocorre quando um dos portadores de carga fica preso em um estado localizado profundo próximo à interface do doador/aceitador, formando um centro de recombinação para o portador de carga oposto e intensificando as perdas de carga e reduzindo a eficiência global do dispositivo

A presença inevitável da desordem nas blendas de D e A na camada ativa pode reduzir significativamente a eficiência das células solares orgânicas, pois interfere no transporte de carga, diminuindo a coleta eficiente dos portadores de carga nos eletrodos e propiciando maiores perdas de portadores de carga por recombinação, limitando assim a corrente de curto-círcito e reduzindo o fator de preenchimento da células. Logo, a morfologia da camada ativa é um aspecto importante para uma geração, transporte e extração efetivos de carga.

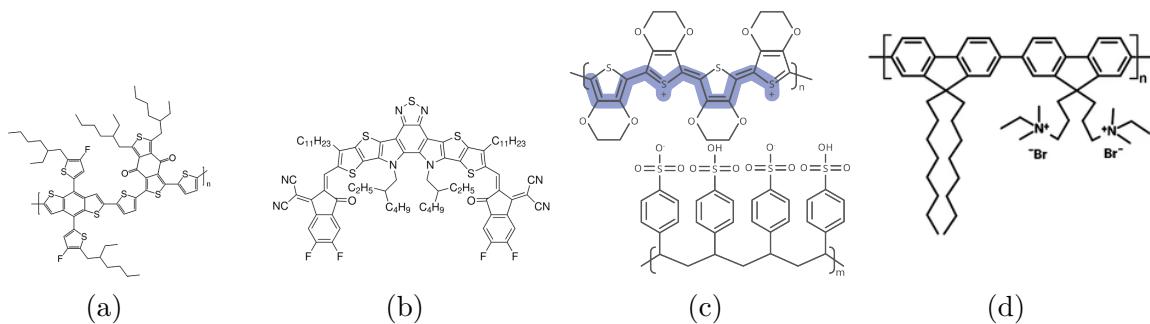
2 METODOLOGIA

Nesta seção, são descritos os procedimentos experimentais adotados para a realização deste estudo. Primeiramente, são apresentados os materiais utilizados e o processo de fabricação empregado. Então, é descrita a caracterização dos dispositivos fotovoltaicos, e em particular, as técnicas de transiente elétrico e absorção transiente, utilizadas para investigação da dinâmica de carga nos dispositivos OSC-BHJ.

2.1 Materiais

A seleção dos materiais empregados na fabricação dos dispositivos é um passo fundamental para garantir a eficiência e estabilidade das células solares orgânicas. Os componentes das camadas do dispositivo são descritos, incluindo o polímero doador e o aceitador responsáveis pela absorção de luz e geração de cargas, bem como os materiais utilizados nas camadas de transporte de elétrons e buracos, substratos e eletrodos. Cada material foi escolhido com base em suas propriedades ópticas, elétricas e na compatibilidade com os processos de deposição, conforme estruturas já estudadas no grupo de pesquisa. A Fig. 3 ilustra a composição molecular dos materiais usados na fabricação dos dispositivos.

Figura 3 – Estrutura química dos polímeros usados para compor as camadas das células solares orgânicas utilizadas nesse estudo (a) PM6 (Doador) (b) Y6 (Aceitador) (c) PEDOT:PSS (HTL), (d) PFN-Br (ETL). Em (c), a região azul destaca a parte conjugada do polímero, onde ocorre a condução de elétrons e buracos.



Fonte: Ossila - Materials and Equipment for Research and Development. Acesso em 28 de abril de 2025, de <https://www.ossila.com/>.

A camada ativa é composta pelos polímeros PM6 (doador) e Y6 (aceitador). O material doador foi adquirido de dois fornecedores: Luminescence Technology (massa molecular de 29 kDa) e Solarmer Materials (massa molecular de 113 kDa), ambas massas moleculares foram atestadas pelos fabricantes. Portanto, os dispositivos fabricados dispõem de duas composições, uma com PM6 com massa molecular maior e outra menor.

Como camada transportadora de buracos (HTL), foi utilizado o polímero Poli(3,4 etilenodioxitofeno):Poliestireno sulfonato (PEDOT:PSS) do tipo Clevios P Al4083 fornecido pelo fabricante HERAEUS. O PEDOT atua como polímero condutor, responsável pelo transporte de buracos e alta condutividade elétrica, enquanto o PSS, um polímero isolante e solúvel em água, estabiliza o PEDOT em solução aquosa e permite sua deposição como filme fino (20).

Como camada transportadora de elétrons (ETL), foi utilizado o polímero Poli[(9,9-bis(3'-(*N,N*-dimetil)-*N*-etilamônio)-propil)-fluorenileno)-alt-2,7-(9,9-dioctilfluorenileno)] dibrometo (PFN-Br) fornecido por Organtec. O mesmo atua como interface entre a camada ativa (D/A) e o catodo metálico para garantir maior eficiência no transporte de elétrons ao otimizar o alinhamento de níveis de energia (21).

2.2 Fabricação

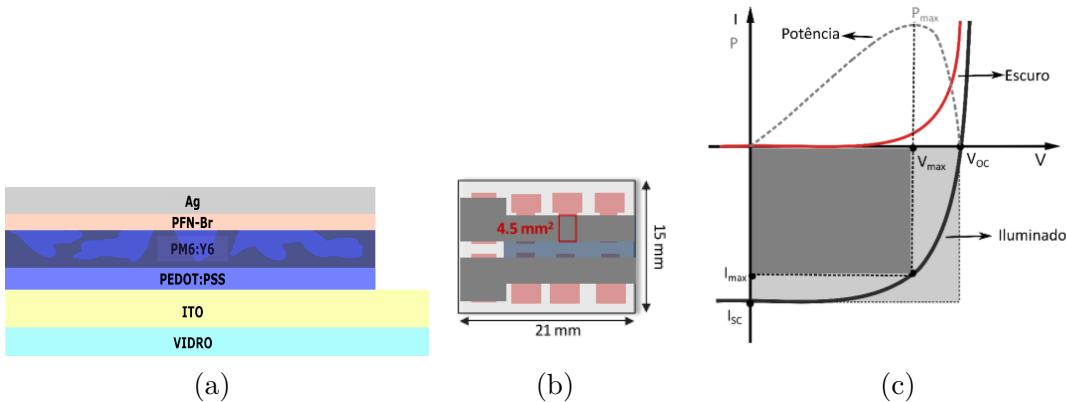
Na fabricação dos dispositivos, foram utilizados substratos de vidro cobertos por uma camada de 130 nm de óxido de estanho dopado com índio (ITO), obtido pelo fornecedor Xinyan com padrão geométrico desejado. Sendo assim, os substratos com ITO depositado foram submetidos a um processo de limpeza com detergente comum e água corrente. Em seguida, os substratos foram submetidos a banhos ultrassônicos em várias etapas (extran, acetona, isopropanol). Cada etapa consiste em 15 minutos e enxágue com água ultrapura, o processo é finalizado com a secagem por jato de ar comprimido. A camada de PEDOT:PSS foi depositada usando a técnica de *spin coating* com rotação de 2000 rpm durante 1 minuto, usando um filtro de porosidade 0,5 μm para espalhar a solução. Ao final da deposição, os substratos foram submetidos a um tratamento térmico de 150°C por 5 minutos.

A deposição dos filmes subsequentes foi realizada em atmosfera inerte com concentrações de oxigênio e água abaixo de 10 ppm a fim de evitar degradação durante o processo. Em seguida, 140 μl da blenda PM6:Y6 em solução (razão molar 1:1,2 16 mg/ml em clorofórmio) foram depositados por *spin coating* em 3000 rpm. Em seguida, os filmes foram submetidos a tratamento térmico de 100 °C por 5 minutos. A solução de PFN-Br (0,5 mg/ml em metanol) foi depositada dinamicamente, em que 120 μl foram depositados à 4000 rpm em 40 segundos pela mesma técnica. Por fim, para a deposição do eletrodo metálico, o filme de Ag foi evaporado sob baixa pressão com o auxílio de uma máscara para revelar o padrão desejado. A Fig. 4 (a) descreve a arquitetura do dispositivo e a espessura de cada camada.

2.3 Curva JxV e parâmetros fotovoltaicos

Para a caracterização dos parâmetros fotovoltaicos, foi utilizada uma fonte de alimentação tensão/corrente (Keithley, 2400) e um simulador solar (Newport, Oriel Class

Figura 4 – (a) Arquitetura utilizada no processo de fabricação, ITO (130 nm)/ PEDOT:PSS (30 nm)/ PM6:Y6 (100 nm)/PFN-Br (5 nm)/Ag (120 nm). (b) Ilustração do dispositivo após evaporação do eletrodo metálico, resultando em uma camada ativa de $4,5 \text{ mm}^2$. (c) Curva IxV teórica.



Fontes: (a) Autoria própria, (b) (22), (C) (23)

AAA). A técnica mede a corrente elétrica no dispositivo quando submetido à um diferença de potencial, a curva J-V é obtida para cada uma das células componentes do dispositivo e os parâmetros fotovoltaicos médios são extraídos.

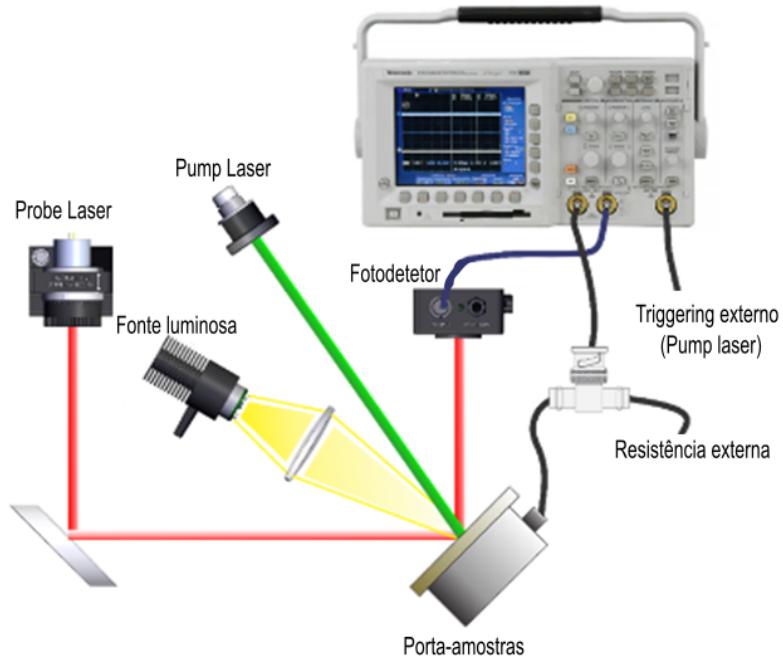
O desempenho de células solares é avaliado por meio de parâmetros experimentais extraídos da caracterização fotovoltaica, como a corrente de curto-círcuito (I_{SC}), a tensão de circuito aberto (V_{OC}), o fator de preenchimento (FF) e a eficiência de conversão de potência (PCE). A corrente de curto-círcuito representa a densidade de corrente máxima gerada sob iluminação quando os terminais da célula estão conectados diretamente (tensão zero, campo interno máximo). A tensão de circuito aberto é a tensão máxima alcançada quando não há extração de corrente (circuito aberto, campo interno nulo). O fator de preenchimento mede a eficiência relativa da célula, indicando o quanto da potência máxima possível é realmente aproveitada. A PCE quantifica a eficiência global da conversão de energia luminosa em elétrica. A curva $J-V$ (densidade de corrente versus tensão) de uma OSC apresenta comportamento típico de um diodo, modificado pela corrente fotogerada resultante da separação de cargas, conforme ilustra a Fig. 4 (c).

2.4 Transiente elétrico

A técnica de transiente elétrico (TE) é amplamente utilizada para caracterizar o transporte de cargas e os mecanismos de recombinação em células solares orgânicas. Durante o procedimento, uma fonte luminosa contínua (LED de luz branca controlado por uma fonte - Thorlabs, DC 4100) gera uma população estacionária de portadores de carga e uma corrente (ou tensão) constante. Um laser pulsado (Nd:YAG de picossegundos dobrado em 532 nm) excita a célula solar com pulsos ultracurtos, e a resposta elétrica transiente

é registrada em um osciloscópio (Fig. 5). As medições são realizadas nas condições de curto-circuito (TPC) e circuito aberto (TPV), controladas pela resistência externa: baixa ($33,3\ \Omega$) para TPC e alta ($1\ M\Omega$) para TPV. Em TPC, o osciloscópio registra a corrente extraída pelos eletrodos, revelando a dinâmica de transporte de carga. Em TPV, sob equilíbrio entre geração e recombinação, o pulso de luz gera um excesso de portadores, e o decaimento da tensão medida reflete a recombinação de cargas. Dessa forma, a técnica permite extrair parâmetros como tempo de trânsito e tempo de recombinação de portadores, com resolução temporal desde ns até ms.

Figura 5 – Esquema ilustrativo do aparato experimental utilizado para caracterização optoeletrônica a partir de espectroscopia de absorção transiente.



Fonte: Adaptado de (23)

2.5 Absorção transiente

A técnica de absorção transiente (TA) é uma espectroscopia óptica resolvida no tempo empregada para estudar a dinâmica de estados excitados em materiais fotoativos (24), como células solares orgânicas. No experimento, a amostra é excitada por um pulso ultrarrápido do laser de bombeio (532 nm), promovendo a formação de espécies transientes (éxcitons e cargas). Em seguida, a evolução temporal dessas espécies é monitorada pela variação na transmissão de um feixe de prova, proveniente de um laser semicondutor no infravermelho (980 nm).

Na configuração utilizada (Fig. 5), o sinal óptico é registrado por um fotodiodo rápido (Thorlabs, PDA36A2) de ganho variável e reflete principalmente a densidade de

cargas livres na camada ativa, pois o éxciton, com tempo de vida típico da ordem de femtossegundos, não é resolvido no regime de picossegundos da excitação. A TA, portanto, fornece informações sobre o tempo de vida de cargas livres, sua recombinação e extração. As medidas de TA são realizadas simultaneamente com os transientes elétricos sob condições de TPC e TPV (no canal 1 é registrado o transiente elétrico e no canal 2 é adquirida a absorção transiente), permitindo correlacionar a dinâmica elétrica e óptica dos portadores sob diferentes regimes operacionais.

2.6 AFM

A caracterização morfológica dos filmes finos foi realizada por meio de Microscopia de Força Atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscopy*), uma técnica que permite mapear a topografia da superfície com resolução nanométrica. O equipamento (Dimension ICON, Bruker) utilizado opera no modo *tapping*, no qual uma ponta extremamente fina acoplada a um *cantilever* oscila levemente enquanto varre a superfície da amostra. As interações entre a ponta e a amostra causam variações na amplitude e fase de oscilação, que são detectadas por um sistema óptico, possibilitando a reconstrução detalhada da topografia. Medidas de AFM com mapeamento de potencial de superfície foram obtidas a partir do método Kelvin Probe e fornecem informação sobre a função trabalho da camada ativa. A análise comparativa de imagens AFM permite relacionar a morfologia dos filmes à performance fotovoltaica observada nos dispositivos (25).

3 RESULTADOS

Nesta seção serão apresentados os resultados comparativos entre os dispositivos fabricados utilizando o polímero doador de diferentes massas moleculares na blenda da camada ativa. O papel da Mw e sua relação com o desempenho fotovoltaico é estudado pela literatura (26, 27), aqui apresentamos uma perspectiva inovadora ao investigar o fenômeno por TE e TA simultâneos. Os parâmetros fotovoltaicos foram caracterizados a partir da curva JxV. As medidas simultâneas de transiente elétrico e espectroscopia de absorção transiente foram realizadas a fim de investigar a dinâmica de carga. Por fim, as medidas de AFM investigam a morfologia dos dispositivos.

3.1 Curva JxV

A Tabela 1 apresenta os parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos obtidos a partir da curva J×V (Fig. 6), a média e o desvio foram calculados a partir de 12 células para cada conjunto. Dentre as amostras disponíveis, a de melhor desempenho foi escolhida para a realização das medidas simultâneas de transiente elétrico e absorção transiente.

Tabela 1 – Parâmetros fotovoltaicos dos dispositivos (ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y6/PFN-Br/Ag).

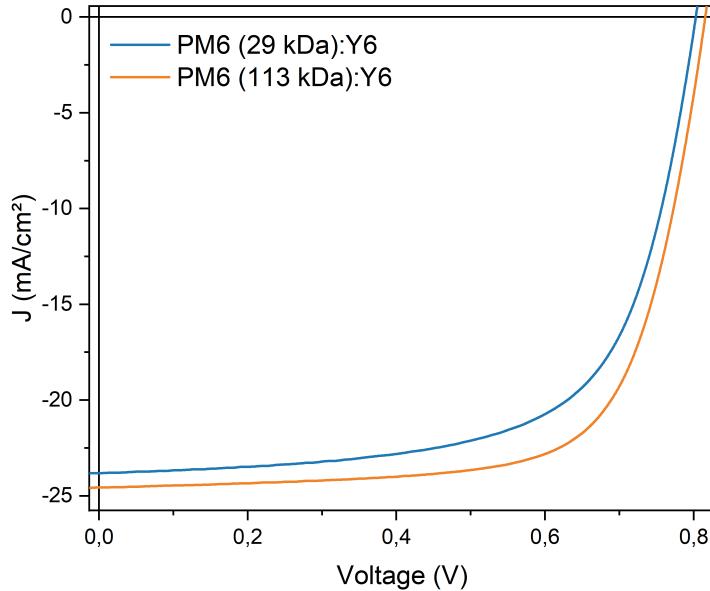
Polímero doador	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)
PM6 (29 kDa)	0.80 ± 0.01	23.8 ± 0.9	66.0 ± 0.7	12.6 ± 0.4
PM6 (113 kDa)	0.82 ± 0.01	24.6 ± 0.9	70.6 ± 0.7	14.1 ± 0.6

Na Fig. 6 observa-se que ambas as curvas apresentam comportamento característico de uma OPV iluminada, e o deslocamento para o quarto quadrante evidencia a geração de fotocorrente. Nesse sentido, para as células cujo polímero doador tem maior massa molecular nota-se o aumento em todos os parâmetros fotovoltaicos, conforme evidenciado na Tabela 1. O aumento do FF é notório pelo formato mais retangular da curva J×V, o que pode indicar menores perdas por recombinação. Além disso, a corrente de curto-circuito e tensão de circuito aberto mais elevadas podem indicar um transporte e extração mais eficiente de cargas.

3.2 Transiente de fotocorrente (TPC)

Foram realizadas medidas simultâneas de Transiente de Fotocorrente (TPC) e Absorção Transiente (TA), sob condição de curto-circuito, para ambos os dispositivos, variando-se a intensidade luminosa da irradiação contínua. Nessa condição, a baixa resistência de carga e o alto campo elétrico externo favorecem a extração eficiente de portadores de carga. As Figs. 7 (a) e (b) apresentam a dinâmica de extração para uma intensidade

Figura 6 – Curva JV corresponde aos parâmetros fotovoltaicos apresentados na tabela 1.



Fonte: Medidas realizadas em colaboração com Anderson Gavim, Yosthyn Florez – Grupo de Polímeros.

de 1 Sol, enquanto as Figs. 7 (c) e (d) resumem os resultados de TPC para ambos os dispositivos sob diferentes condições de iluminação.

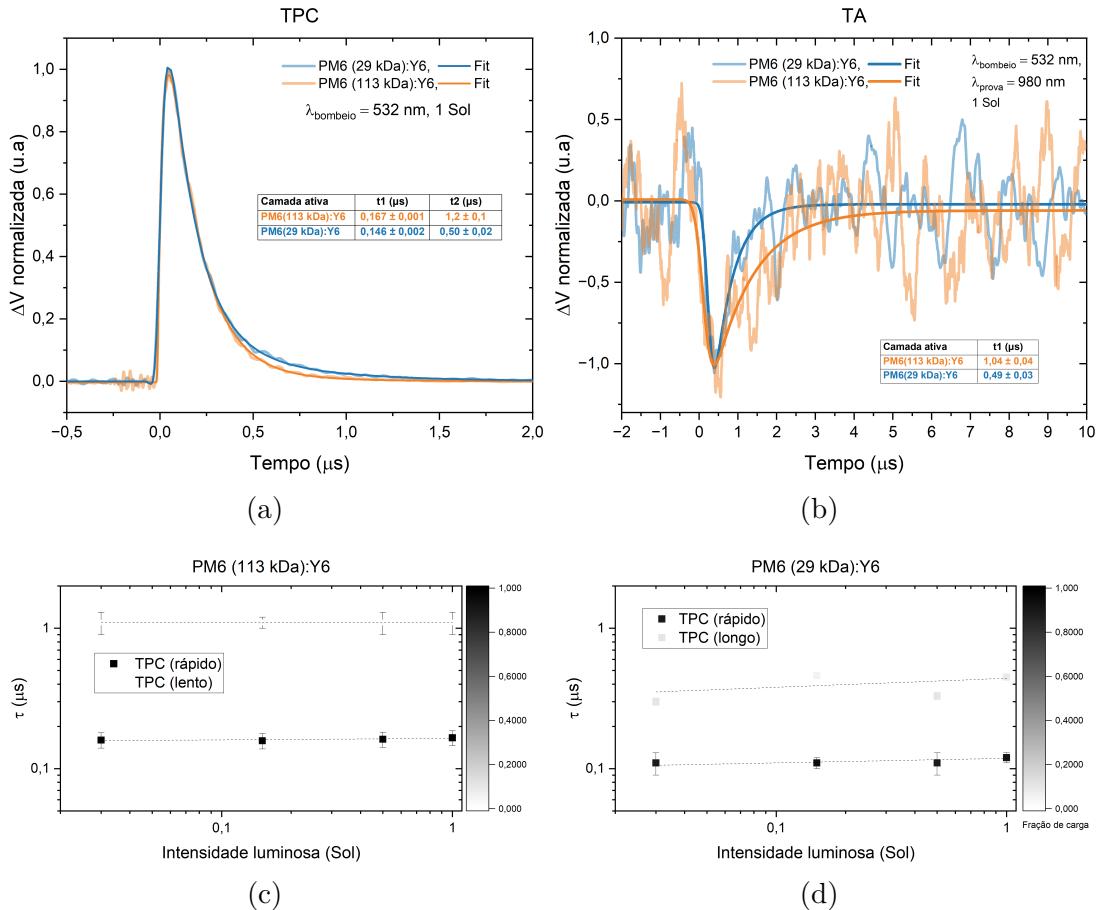
Observa-se preliminarmente que a medida de TA apresenta uma baixa relação sinal-ruído em comparação à do TPC, isto é, o ruído relativo é maior para o TA. Tal diferença decorre da natureza dos mecanismos de detecção de cada técnica: enquanto o TPC registra a resposta elétrica gerada pelos portadores de carga com amplitudes típicas de dezenas de milivolts, a TA detecta pequenas variações de absorção óptica ($\Delta T/T \approx 10^{-4}$) associadas a uma população reduzida de portadores presentes na camada ativa, com sinais na ordem de frações de milivolt.

Como mostra a Figura 7 (a), a dinâmica de extração de carga apresenta tempos característicos compatíveis com valores reportados na literatura para a blenda PM6:Y6, tipicamente entre 0,1 e 1 μ s (10,28). A análise da forma de decaimento do sinal revela a presença de dois regimes distintos de extração. O ajuste biexponencial confirma a coexistência de uma dinâmica de extração rápida e outra mais lenta nos dois dispositivos. O ajuste biexponencial confirma a coexistência de uma dinâmica de extração rápida e outra mais lenta nos dois dispositivos. Para investigar a dependência desses regimes com a densidade de portadores, variou-se a intensidade luminosa e observou-se que os tempos característicos e as frações de carga associadas a cada componente permaneceram invariáveis, indicando independência com relação à população fotogerada.

Nas Figs. 7 (c) e (d), observa-se que ambos os dispositivos apresentam uma extração rápida da maior fração de carga. No entanto, para o dispositivo com camada ativa de

menor massa molecular (Mw), a fração restante, associada à extração lenta, corresponde a cerca de 10%, ao passo que, para o dispositivo com maior Mw, essa fração é reduzida para aproximadamente 1 a 2%. Em outras palavras, embora o dispositivo de maior Mw apresente valores ligeiramente superiores de t_1 e significativamente maiores de t_2 , a eficiência da primeira extração é superior. Este comportamento pode ser atribuído à presença de múltiplos caminhos de transporte de carga modulados pela morfologia da camada ativa (29).

Figura 7 – Dinâmica de extração de carga nos dispositivos. Medidas de transiente elétrico na condição de curto circuito (TPC), laser de bombeio de picossegundos em 532 nm. Em (a), transiente elétrico na intensidade luminosa de 1 Sol, tempos de decaimento extraídos por fit biexponencial. Medidas de absorção transiente (TA) variando a intensidade luminosa, laser de bombeio de picossegundos em 532 nm e laser de prova em 980 nm. Em (b), absorção transiente na intensidade luminosa de 1 Sol, tempos de decaimento extraídos por fit exponencial. Em (c) a comparação entre a dinâmica de extração para diferentes intensidades luminosas.



Fonte: Autoria própria.

Simultaneamente, os sinais de TA apresentaram tempos de decaimento próximos aos tempos longos de extração observados no TPC. No entanto, não se observou evidência

de contribuição do tempo rápido (t_1) na dinâmica do TA para nenhum dos dispositivos. Como t_1 é inferior a $0,2 \mu s$, é plausível que essa componente esteja mascarada pela resposta temporal do fotodíodo utilizado na detecção. Dessa forma, os tempos de vida extraídos via TA estariam relacionados apenas à segunda extração, e, como mostram os dados, t_2 do TPC é compatível com t_1 do TA, considerando as respectivas incertezas. Esse resultado sugere que o TA revela apenas a componente mais lenta da extração de cargas. Assim, para acompanharmos a evolução temporal das cargas na camada ativa durante toda a extração, será necessário melhorar a resolução temporal do fotodíodo amplificado atualmente utilizado na detecção do sinal de TA.

3.3 Transiente de fotovoltagem (TPV)

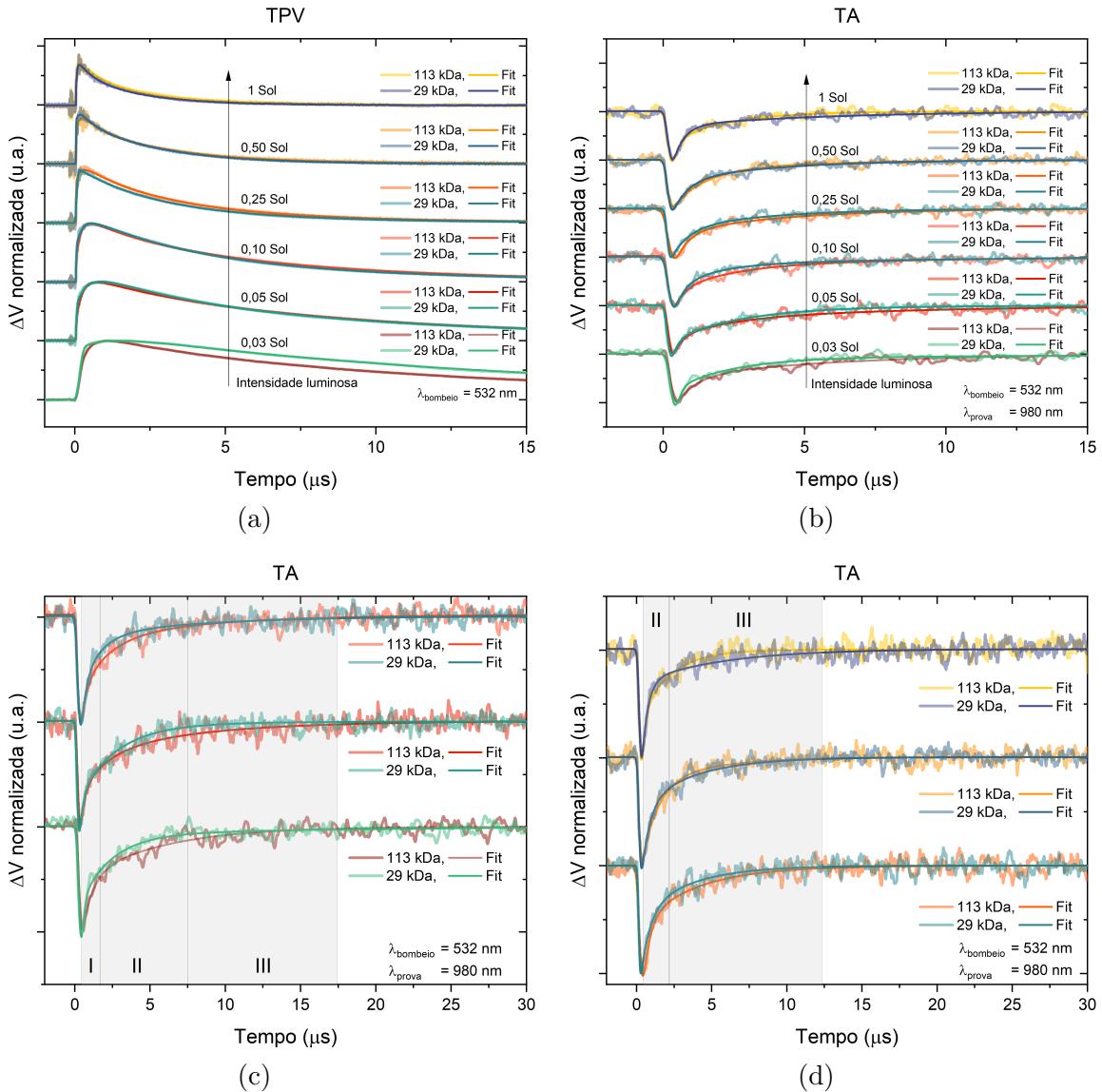
Foram realizadas medidas de Transiente de Fotovoltagem (TPV) e TA sob condição de circuito aberto para ambos os dispositivos, com variação da intensidade luminosa contínua (iluminação solar simulada). A Fig. 8 (a) apresenta os transientes elétricos normalizados. Os tempos típicos de decaimento observados nas medidas de TPV são superiores aos registrados em TPC, o que é consistente com o fato de que a condição de circuito aberto favorece a recombinação de cargas, pois nesta situação os portadores de carga encontram-se sob baixo campo interno e alta resistência de carga, então a extração de cargas é reduzida (ocorre apenas por difusão) e a recombinação é o processo dominante.

À medida que a intensidade luminosa aumenta, ocorre um incremento na taxa de geração de portadores de carga, resultando em maior população de portadores na camada ativa. Observa-se uma correlação entre a população de portadores e a dinâmica de recombinação: sob baixa intensidade luminosa, a densidade de cargas é reduzida, o que implica menor probabilidade de recombinação e, portanto, tempos de vida mais longos. Em contraste, ao se aproximar da condição de operação da célula (1 Sol), o aumento da densidade de portadores acelera os processos de recombinação.

Na Fig. 8 (a), nota-se uma diferença na dinâmica de recombinação entre os dois dispositivos. Para aprofundar a análise, foram extraídos os tempos característicos associados a cada regime de funcionamento. O ajuste foi feito por uma triexponencial em convolução com uma gaussiana. O primeiro regime, dado por uma exponencial crescente, expressa uma dinâmica associada ao acúmulo de cargas nos eletrodos, similar ao carregamento de um capacitor. Por outro lado, o segundo e terceiro regime, expressos por exponenciais decrescentes, estão relacionados a regimes de recombinação distintos, um rápido e outro lento.

A Fig. 8 (b) apresenta os sinais de TA normalizados sob circuito aberto. Novamente, percebe-se uma diferença na dinâmica de recombinação, em que o dispositivo cuja camada ativa possui polímero doador de maior massa molecular apresenta tipicamente tempos maiores. Os dados revelaram três regimes distintos de recombinação para baixas

Figura 8 – Dinâmica de recombinação de carga nos dispositivos. Em (a), medidas de transiente elétrico na condição de circuito aberto (TPV) variando a intensidade luminosa, laser de bombeio de picossegundos em 532 nm. Em (b), medidas de absorção transiente (TA) variando a intensidade luminosa, laser de bombeio de picossegundos em 532 nm e laser de prova em 980 nm. Em (c), uma versão ampliada do TA em baixa luminosidade. Em (d), uma versão ampliada do TA em alta luminosidade, próximo às condições de operação de uma OPV..



Fonte: Autoria própria.

intensidades luminosas. Como ilustrado na Fig. 8 (c), são destacadas três regiões: I, II e III. A região I apresenta uma recombinação rápida da maior parte dos portadores. Em II, a dinâmica segue por uma recombinação intermediária e, por fim, uma recombinação mais lenta envolvendo cargas residuais na camada ativa.

No entanto, para luminosidade mais alta, como mostra a Fig. 8 (d), os dados revelaram uma dinâmica um pouco diferente, com a recombinação sendo predominante, e

praticamente completa, em dois regimes apenas. Essa diferença pode ser explicada pelo aumento da densidade de portadores na camada ativa e pelo tempo de resposta finito do fotodiodo empregado para detecção. Em baixas luminosidades para o TA, o primeiro estágio de recombinação é na ordem de $0,1 \mu s$, tempo próximo à resposta temporal do fotodiodo. Então, para luminosidades mais altas espera-se um tempo de recombinação mais rápido, devido ao aumento da densidade de portadores. Todavia, isso significaria um tempo menor que $0,1 \mu s$, abaixo do tempo de resposta do fotodiodo, e que portanto não pôde ser resolvido nessas condições.

Nas Figuras 9 (a) e (b), são apresentados os tempos associados aos regimes expressos na Fig. 8. Em barras temos os tempos associados ao TPV e em pontos temos os tempos associados ao TA. Em ambos dispositivos, os tempos do TPV decrescem com o aumento da intensidade luminosa, o que revela uma maior recombinação de carga com o aumento da sua população estacionária devido à luminosidade. Nota-se que os tempos de recombinação T2 e T3 do TA acompanham os tempos de recombinação do TPV. Isso indica que no TA coleta-se informação das recombinações mais lentas, mas a rápida recombinação inicial é perdida devido à resposta temporal do fotodiodo ser relativamente lenta ($\approx 0,1 \mu s$).

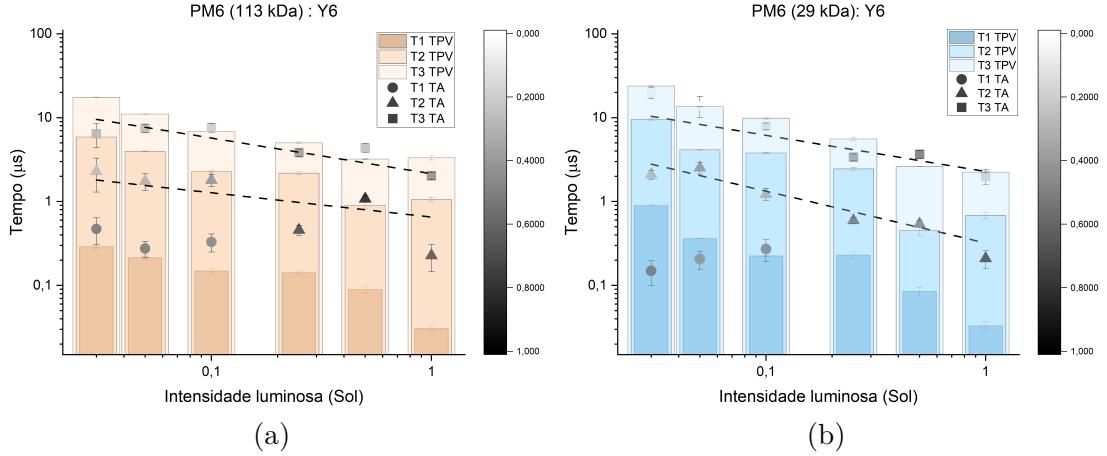
Finalmente, as diferenças mais significativas entre as dinâmicas dos dispositivos estão relacionados a dois fatores: (1) Tempo de difusão de carga para os eletrodos (T1 do TPV); (2) Frações de carga na recombinação lenta (T3 do TA). O T1 do TPV é menor para o dispositivo de maior Mw (113 kDa), o que indica uma maior mobilidade de portadores. Além disso, a fração de carga contida na região III é maior para o dispositivo (113 kDa), o que indica menor probabilidade de recombinação (mais lenta), sugerindo portanto uma melhor ordenação da camada ativa. A junção desses fatores contribui para a explicação da maior eficiência (maior PCE) para os dispositivos de maior Mw (113 kDa).

3.4 AFM

Para investigar a morfologia de cada dispositivo, foram realizadas medidas de microscopia de força atômica (AFM). As Figs. 10 (a) e (b) representam a topologia das camadas ativas no modo *tapping* (contato intermitente). Observa-se menor variação de altura (rugosidade) da camada ativa para o PM6 (113 kDa):Y6, de apenas 1,46 nm, em comparação com 2,24 nm para PM6 (29 kDa):Y6, o que indica uma superfície mais homogênea para a camada ativa composta pelo polímero doador de maior Mw. Logo, a homogeneidade para PM6 (113 kDa):Y6 pode explicar o FF superior(30), contribuindo para melhor funcionamento da célula.

Já as Figs. 10 (c) e (d) são imagens AFM de fase, obtidas em modo *tapping*, com o contraste representando propriedades materiais locais, não necessariamente o relevo. Na Fig.10 (c), percebe-se a presença de domínios elongados e estruturas fibrilares maiores para

Figura 9 – Tempos de decaimento por intensidade luminosa em escala log-log. Em barras, os tempos associados ao transiente elétrico T1, T2 e T3 (TPV). Em pontos, os tempos de decaimento encontrados por absorção transiente (fitting triexponencial), T1, T2 e T3 (TA). Em (a) a comparação entre TA e TPV para o polímero doador de maior M_w . Em (b) a mesma comparação para o polímero doador de menor M_w .

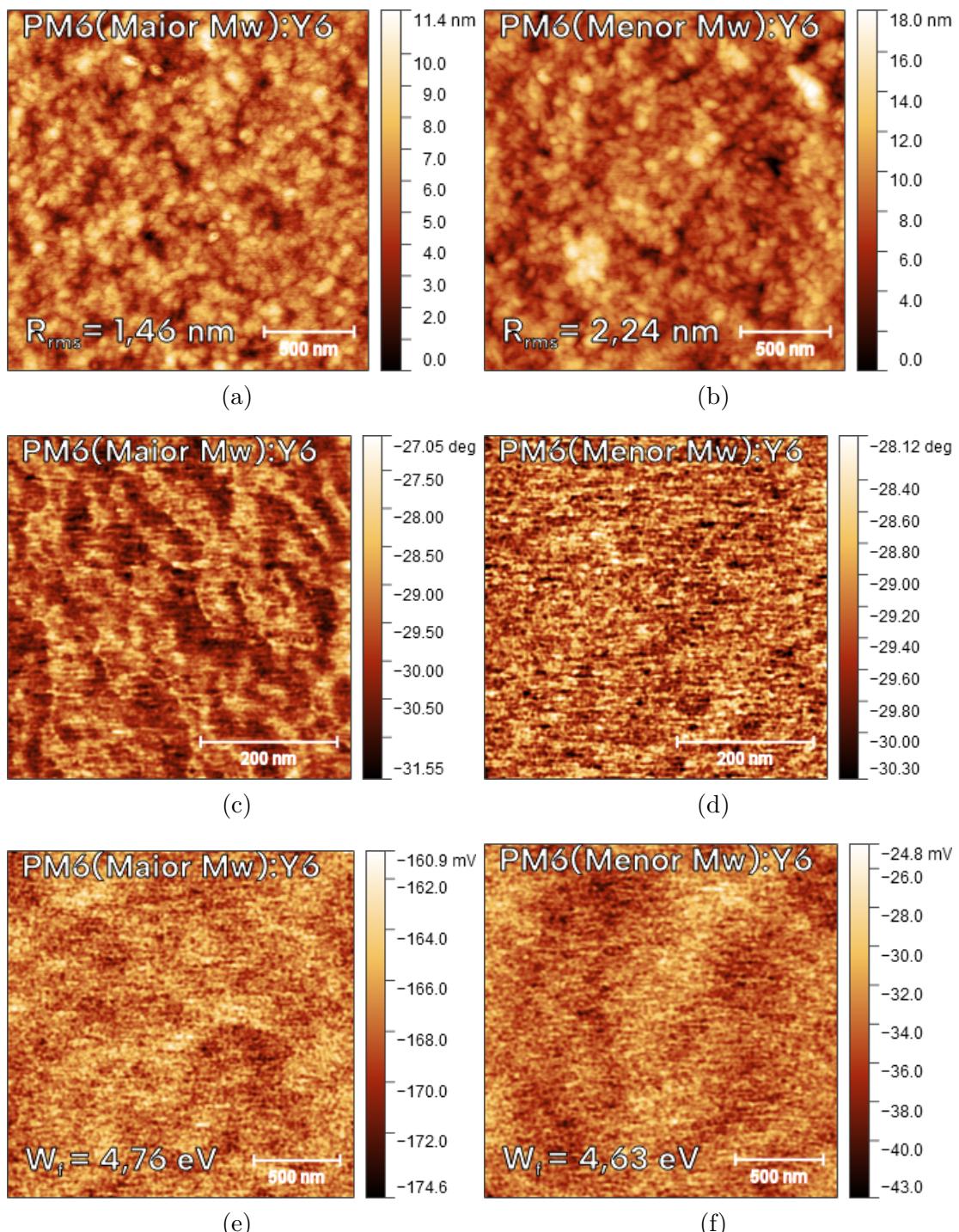


Fonte: Autoria própria.

a amostra PM6 (113 kDa):Y6, sugerindo separação de fases bem definida entre doador e aceitador (26,30). Já na Fig. 10 (d), há um contraste de fase mais homogêneo e domínios menores para o PM6 (29 kDa):Y6, o que leva a mais áreas de interface entre doador e aceitador, facilitando a difusão e dissociação do exciton (27), porém prejudicando o transporte efetivo de cargas geradas (31), que ficam mais propícias a se encontrarem e recombinarem (26).

As Figs. 10 (e) e (f) mostram medidas de AFM com mapeamento de potencial de superfície obtidas a partir do método Kelvin Probe, em que foi possível extrair a função trabalho local. Na Fig. 10 (e), a maior função trabalho média (4,76 eV) da amostra PM6 (113 kDa):Y6 favorece o alinhamento dos níveis de energia e resulta em um V_{OC} maior (25). Já na Fig. 10 (f), a amostra PM6 (29 kDa):Y6 apresenta menor função trabalho média (4,63 eV), o que sugere níveis de energia mais desalinhados, aumentando perdas e reduzindo o V_{OC} (25).

Figura 10 – Medidas de microscopia de força atômica AFM para comparação da morfologia das blendas. Em (a) e (b), imagens de topografia evidenciando a rugosidade dos filmes. Em (c) e (d), imagens de mapeamento de potencial de superfície, evidenciando a função trabalho da blenda. Em (e) e (f), imagens de separação de fase.



Fonte: Medidas realizadas em colaboração com Anderson Gavim, Yosthyn Florez – Grupo de Polímeros. As imagens de AFM foram obtidas em colaboração com Marcelo de Assumpção, responsável pela instrumentação no Laboratório de Microscopia Eletrônica (IFSC-USP).

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram fabricados dispositivos fotovoltaicos baseados na arquitetura de BHJ, utilizando PM6 como polímero doador e Y6 como aceitador de elétrons, com eficiências de conversão de potência de 12 até 14%. Os dispositivos compostos pelo polímero doador de maior Mw revelaram melhores parâmetros fotovoltaicos, indicando células de maior eficiência. Logo, para compreender melhor o papel da massa molecular na dinâmica de carga foram realizadas medidas de transiente elétrico (TPC e TPV) e absorção transiente (TA) nas condições de curto-círcuito e circuito aberto.

Em curto-círcuito, o campo elétrico interno favorece a extração eficiente de portadores de carga. Então, foram observados dois regimes de extração no TPC: um mais rápido e outro mais lento. Ambos indicam uma primeira extração rápida, em menos de $0,2\ \mu s$. Todavia, a extração para PM6 (113 kDa):Y6 é mais eficiente. Apenas o segundo tempo é corroborado pelo TA, devido ao limite de resolução temporal do aparato experimental. Já para a situação de circuito aberto, o baixo campo elétrico interno e a alta resistência externa aplicada tornam dominante o processo de recombinação de portadores. Sendo assim, pela comparação entre TPV e TA, foi possível investigar os tempos de recombinação e as respectivas frações de carga perdidas em cada regime temporal. Observou-se que o dispositivo PM6 (29 kDa):Y6 apresentou tempos de recombinação tipicamente menores, indicando perdas por recombinação mais significativas.

Nas medidas de AFM foi possível observar uma maior rugosidade para PM6 (29 kDa):Y6, além de um contraste de fase mais homogêneo e domínios menores, o que pode contribuir para favorecer o processo de recombinação. Por outro lado, o PM6 (113 kDa):Y6 apresentou menor rugosidade e a função trabalho medida indica melhor alinhamento energético, contribuindo para um maior V_{OC} . Então, as imagens de AFM sugerem maior ordenamento molecular e a presença de domínios fibrilares para o polímero doador de maior Mw, contribuindo para melhor eficiência no transporte de cargas.

Como perspectivas futuras, propõe-se a implementação de um fotodíodo de resposta mais rápida, com o objetivo de ampliar a resolução temporal dos experimentos de TA e possibilitar a observação dos processos iniciais de extração e recombinação de cargas. Assim será possível compará-los quantitativamente com os transientes elétricos, determinando a importância relativa dos processos de extração e recombinação de cargas nos dispositivos. Além disso, sugere-se a ampliação do estudo para uma gama mais ampla de materiais, com especial atenção à variação da massa molecular dos polímeros ativos. Essa abordagem permitirá investigar, de forma sistemática, como as alterações na massa molecular afetam a dinâmica do exciton e os processos de transporte de carga nas células solares orgânicas.

REFERÊNCIAS

- 1 RIPPLE, W. J. *et al.* Ruminants, climate change and climate policy. **Nature Climate Change**, v. 4, p. 2–5, 2014.
- 2 FUKUDA, K.; YU, K.; SOMEYA, T. The future of flexible organic solar cells. **Advanced Energy Materials**, v. 10, 2020.
- 3 KANG, H. *et al.* Bulk-heterojunction organic solar cells: Five core technologies for their commercialization. **Advanced Materials**, v. 28, p. 7821–7861, 2016.
- 4 LIU, Q. *et al.* 18% efficiency organic solar cells. **Science Bulletin**, v. 65, p. 272–275, 2020.
- 5 ZHU, L. *et al.* Single-junction organic solar cells with over 19% efficiency enabled by a refined double-fibril network morphology. **Nature Materials**, v. 21, p. 656–663, 2022.
- 6 WANG, J. *et al.* Tandem organic solar cells with 20.6% efficiency enabled by reduced voltage losses. **National Science Review**, v. 10, 2023.
- 7 TANG, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. **Applied Physics Letters**, v. 48, p. 183–185, 1986.
- 8 YU, G. *et al.* Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. **Science**, v. 270, p. 1789–1791, 1995.
- 9 ZHAN, L. *et al.* Layer-by-layer processed ternary organic photovoltaics with efficiency over 18%. **Advanced Materials**, v. 33, 2021.
- 10 SHOAEE, S. *et al.* What we have learnt from pm6:y6. **Advanced Materials**, v. 36, 2024.
- 11 FLEMING, I. **Molecular Orbitals and the Structures of Organic Molecules**. [S.l.: s.n.]: John Wiley Sons, Ltd, 2010. 69-125 p. ISBN 9780470689493.
- 12 HEEGER, A. J. Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 8475–8491, 2001.
- 13 POPE, M.; SWENBERG, C. E. **Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers**. [S.l.: s.n.]: Oxford University Press, 1999. ISBN 9780195129632.
- 14 CLARKE, T. M.; DURRANT, J. R. Charge photogeneration in organic solar cells. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 6736–6767, 2010.
- 15 GROVES, C. Simulating charge transport in organic semiconductors and devices: A review. **Reports on Progress in Physics**, v. 80, n. 2, 2017.
- 16 HOPPE, H.; SARICIFTCI, N. S. Organic solar cells: An overview. **Journal of Materials Research**, v. 19, p. 1924–1945, 2004.
- 17 ZHAO, F.; WANG, C.; ZHAN, X. Morphology control in organic solar cells. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 28, 2018.

- 18 MÉNDEZ, M. *et al.* Insights into charge dynamics and recombination processes in ternary organic solar cells through photophysical characterization techniques. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 74, 2024.
- 19 GUSAIN, A.; FARIA, R. M.; MIRANDA, P. B. Polymer solar cells-interfacial processes related to performance issues. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, 2019.
- 20 FAN, Q. *et al.* The mechanism of enhancing the conductivity of pedot: Pss films through molecular weight optimization of pss. **Progress in Organic Coatings**, v. 189, 2024.
- 21 HUANG, Y. C. *et al.* High-efficiency ito-free organic solar cells through top illumination. **Materials Advances**, v. 5, p. 2411–2419, 2024.
- 22 CUNHA, M. R. P. d. **Estudos de propriedades elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos: caracterização em regime estacionário e transitente.** 2020. Tese (Tese (Doutorado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais)) — Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.
- 23 GAVIM, A. E. X. **Influência de óxidos metálicos e pequenas moléculas na performance e estabilidade de células solares orgânicas.** 2022. Tese (Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica e Informática Industrial)) — Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2022.
- 24 TAMAI, Y. *et al.* How to interpret transient absorption data?: An overview of case studies for application to organic solar cells. **Advanced Energy Materials**, v. 14, n. 7, p. 2301890, 2024.
- 25 CABALLERO-QUINTANA, I. *et al.* Scanning probe microscopy analysis of nonfullerene organic solar cells. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 12, p. 29520–29527, 2020.
- 26 TRAN, D. K. *et al.* Elucidating the impact of molecular weight on morphology, charge transport, photophysics and performance of all-polymer solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 40, p. 21070–21083, 2020.
- 27 SAQIB, M. I. *et al.* The effects of polymer molecular weight on morphology and the device efficiency: Progress and prospects for organic solar cells. **Macromolecular Chemistry and Physics**, John Wiley and Sons Inc, 2025.
- 28 BAI, L. *et al.* Modulating acceptor phase leads to 19.59% efficiency organic solar cells. **Advanced Science**, 2024.
- 29 YAN, Y. *et al.* Ternary organic solar cells with binary additives finely regulated active layer morphology and improved photovoltaic performance. **Solar RRL**, v. 7, 2023.
- 30 LIU, Q. *et al.* Tuning aggregation behavior of polymer donor via molecular-weight control for achieving 17.1% efficiency inverted polymer solar cells. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 39, n. 7, p. 1941–1947, 2021.
- 31 KARKI, A. *et al.* The role of bulk and interfacial morphology in charge generation, recombination, and extraction in non-fullerene acceptor organic solar cells. **Energy and Environmental Science**, v. 13, n. 10, p. 3679–3692, 2020.