



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

RICARDO VIGNOTO FERNANDES

**APLICAÇÃO DE MATERIAIS COM LUMINESCÊNCIA
DESLOCADA PARA MENORES ENERGIAS EM
DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS DE P3HT:
PCBM**

Londrina
2018

RICARDO VIGNOTO FERNANDES

**APLICAÇÃO DE MATERIAIS COM LUMINESCÊNCIA
DESLOCADA PARA MENORES ENERGIAS EM
DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS DE P3HT:
PCBM**

Tese de Doutorado apresentado ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Edson Laureto.

Londrina
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Fernandes, Ricardo.

Aplicação de materiais com luminescência deslocada para menores energias em dispositivos fotovoltaicos orgânicos de P3HT:PCBM. / Ricardo Fernandes. - Londrina, 2018.

79 f. : il.

Orientador: Edson Laureto.

Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2018.

Inclui bibliografia.

1. Dispositivo fotovoltaico - Tese. 2. Luminescência deslocada para menores energias - Tese. 3. Eficiência de conversão fotovoltaica - Tese. 4. Tempo de vida do dispositivo - Tese. I. Laureto, Edson. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

RICARDO VIGNOTO FERNANDES

**APLICAÇÃO DE MATERIAIS COM LUMINESCÊNCIA DESLOCADA
PARA MENORES ENERGIAS EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS
ORGÂNICOS DE P3HT: PCBM**

Tese de Doutorado apresentado ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Doutor em Física.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Edson Laureto
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. José Leonil Duarte
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Marco Aurélio Toledo da Silva
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

Prof. Dra. Clarissa de Almeida Olivati
Universidade Estadual Paulista - UNESP

Londrina, 16 de março de 2018.

AGRADECIMENTOS

Agradeço acima de tudo e de todos aos meus pais, senhora Vera Lucia Vignoto Fernandes e senhor Joao Fernandes Filho, pelo processo educativo que eles proporcionaram-me e que tornou possível a realização do sonho de ser portador de um diploma e o título de doutor.

Agradeço aos amigos de república que contribuíram muito para meus estudos:

Eduardo, Fernando, Marcio. Ao Eduardo, que além de integrar a república, é meu irmão ao qual tenho um grande afeto e carinho, agradeço por sempre contribuir nos momentos de angústias e por sempre conseguir que eu reflita melhor sobre diversos assuntos inclusive minha carreira profissional.

Agradeço imensamente ao meu orientador Edson Laureto, por contribuir muito para minha formação e por ter sido um grande amigo e conselheiro quando houve a necessidade. Nos momentos de indecisões sempre busquei dialogar expondo meus pensamentos, sentimentos. Sempre recebendo conselhos fundamentais e sendo tratado como um filho, obrigado papai Laureto.

Agradeço a Bangor University que me acolheu com suporte estrutural e financeiro durante o período de trabalho em conjunto. Agradeço aos companheiros de trabalho em Bangor, Vasil, Noel, Ding, Marcos e meu supervisor Jeff Kettle.

Aos companheiros de Grupo ao longo destes 10 anos: Marco Aurélio, Sidney, Luiz, José Leonil, Helder, Neusmar, Wesley, Flavio, Thais, Fabiana.

Agradeço a Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Campus Londrina pela parceria e contribuição com equipamentos essenciais para a análise/ desenvolvimento desde trabalho.

A minha família que sempre me deu apoio em todo o período de meus estudos, sem esquecer de citar o nome de minha falecida avó Ana Maria Zeffiro, uma pessoa fundamental não apenas pelo meu estudo, mas sim para minha vida.

Aos meus professores e a todos os professores, funcionários e alunos do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, agradeço pela contribuição ressaltando que todos, de maneira direta ou indireta, também ajudaram na realização deste sonho.

Agradeço a minha esposa, companheira e inspiradora Liziane Leite Fernandes, pelo apoio, compreensão, companheirismo, carinho e agradeço a toda sua família. Agradeço a família que formamos sendo abençoado com um lindo filho Joaquim Leite Fernandes que chegou para fortalecer e trazer muito amor para nós.

Agradeço a instituição CAPES pelo apoio financeiro ao longo destes 4 anos.

Por fim, agradeço a todos que torceram e torcem por mim.

E agradeço a Deus por sempre estar ao meu lado todos os dias de minha existência.

**“PROCURE SER UM HOMEM DE
VALOR, EM VEZ DE SER UM
HOMEM DE SUCESSO” ALBERT EINSTEIN**

Fernandes, Ricardo Vignoto. **Aplicação de materiais com luminescência deslocada para menores energia em dispositivos fotovoltaicos orgânicos de P3HT: PCBM**. 2018. 79 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

RESUMO

Nas últimas décadas houve um grande aumento na pesquisa em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, principalmente por proporcionarem uma alternativa de baixo custo para geração de energia elétrica. Entretanto, ao comparar células solares orgânicas com as inorgânicas mais tradicionais, é visto que a eficiência e a durabilidade ainda deixam a desejar. O objetivo desta tese é utilizar uma camada que contenha materiais luminescentes para aumentar a eficiência e a durabilidade de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, através de um processo puramente óptico baseado no efeito de deslocamento da fotoluminescência (PL) para menores energias – do inglês *luminescence down-shifting effect* (LDS). Os materiais luminescentes, tanto individualmente quanto misturados, foram dispersos em uma matriz polimérica de PMMA, a qual é opticamente inerte para comprimentos de onda maiores que 300 nm. A escolha dos materiais foi baseada na posição de seus espectros de absorvância e de PL, considerando a curva de eficiência quântica externa (EQE) do dispositivo. Em um primeiro momento, o uso de camadas contendo misturas de materiais luminescentes levaram a um aumento relativo de aproximadamente 600% no tempo de vida da célula fotovoltaica, sem no entanto produzir um aumento significativo na eficiência da mesma. Foi então realizado um trabalho experimental de variação dos parâmetros de produção das camadas luminescentes, no sentido de aprimorar suas propriedades ópticas visando ao aumento da eficiência dos dispositivos. Com isso, foi possível obter uma camada que proporcionou um aumento relativo de 20% na densidade de corrente de curto circuito produzida pela célula, um resultado bastante satisfatório quando comparado com trabalhos anteriores.

Palavras-chave: Dispositivo fotovoltaico. Luminescência deslocada para menores energias. Eficiência de conversão fotovoltaica. Tempo de vida do dispositivo.

FERNANDES, Ricardo Vignoto. **Application of materials with down-shifted luminescence in P3HT:PCBM organic photovoltaic devices**. 2018. 79 p. Thesis (Doctoral Degree in Physics) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

ABSTRACT

In the last decades there has been a great increase in the research on organic photovoltaic devices, mainly for providing a low cost alternative for electric energy generation. However, when comparing organic with the more traditional inorganic solar cells, it is seen that efficiency and durability are still lacking. The objective of this thesis is to use a layer containing luminescent materials to increase the efficiency and durability of organic photovoltaic devices, through a pure optical process based on the shifting of photoluminescence (PL) for lower energies – the so called luminescence down-shifting effect (LDS). The luminescent materials, both individually and in admixture, were dispersed in a polymer matrix of PMMA, which is optically inert at wavelengths greater than 300 nm. The choice of materials was based on the position of their absorbance and PL spectra, considering the external quantum efficiency (EQE) curve of the device. Initially, the use of layers containing mixtures of luminescent materials led to a relative increase of approximately 600% in the lifetime of the photovoltaic cell, however without producing a significant increase in its efficiency. Then, an experimental work was carried out by varying the production parameters of the luminescent layers, aiming to improve their optical properties in order to increase the efficiency of the devices. With this, it was possible to obtain a layer that provided a relative enhancement of 20% in the short-circuit current produced by the cell, a very satisfactory result when compared to previous works.

Keywords: Photovoltaic devices. Luminescence down-shifting. Efficiency. Device lifetime.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-1:	Evolução das eficiências de diversos dispositivos fotovoltaicas. (Fonte: (Adaptada) National Renewable Energy Laboratory dos Estados Unidos).....	16
Figura 1-2:	Evolução das células solares orgânica ao longo dos anos. (Fonte: adaptada do Artigo referência [17]).....	17
Figura 1-3:	Ilustração de um dispositivo fotovoltaico com uma camada LDS depositada sobre o dispositivo. (1) Radiação de menor energia, (2) Radiação de maior energia absorvida pelo material luminescente, emissão em menor energia (3) direto para o dispositivo, (4) escapando para cima, (6) escapando pela lateral, (8) refletindo na interface material com ar, (5) re-absorção e (7) re-emissão.(fonte: adaptada do Artigo referência [21]).....	18
Figura 1-4:	Curva de EQE de um dispositivo fotovoltaico orgânico com camada ativa de P3HT: PCBM.	19
Figura 2-1:	Estrutura Química dos materiais LDS usados. Alq ₃ e complexo de Európio são corantes organometálicos e os outros são orgânicos.	25
Figura 2-2:	Estrutura do PMMA.....	26
Figura 2-3:	Espectro de absorbância de um filme de PMMA.	26
Figura 2-4:	Esquema do dispositivo fotovoltaico com a camada LDS.	29
Figura 2-5:	Espectro de Absorbância (preto) e fotoluminescência (azul) dos materiais LDS mostrados na Tabela 2-1, onde os materiais são (1) C7, (2) C153, (3) KB, (4) KG, (5) KO, (6) LR.	32
Figura 2-6:	Espectro de Absorbância (preto) e fotoluminescência (azul) dos materiais LDS mostrados na Tabela 2-1, onde os materiais são (7) LO, (8) Alq ₃ , (9) Eu, (10) DCM, (11) RHO, (12) ALIZ e (13) DB, ressaltando que as amostras (12) e (13) não possuem espectro de emissão no gráfico é mostrado a radiação proveniente da fonte de excitação.	33
Figura 2-7:	(a) Eficiência Quântica Externa (EQE) do dispositivo esquematizado na Figura 2-3 sem a camada LDS. (b) Espectro da irradiação solar AM1.5G.	35

Figura 2-8: (a; c) Espectro de absorvância e (b; d) fotoluminescência para diferentes materiais luminescente e suas misturas. A curva de absorvância em (c) está deslocada verticalmente para melhor análise. E as intensidades abaixo de 400nm e acima de 650 nm em (d) estão relacionados ao feixe de excitação.....	37
Figura 2-9: Espectros de absorvância (preto) e fotoluminescência (vermelho) das misturas dos materiais LDS e curva do EQE (azul) do dispositivo fotovoltaico orgânico.	38
Figura 2-10: Curvas de EQE dos dispositivos sem a camada LDS (Preto) e depois com a camada LDS (vermelho).	39
Figura 2-11: Ilustra os dispositivos fotovoltaicos (a) sem a camada LDS e (b) com a camada LDS.....	40
Figura 2-12: Acompanhamento das performances dos parâmetros elétricos do dispositivo fotovoltaico durante a incidência de luz (ISOS-L-2). (a) Eficiência de conversão do dispositivo (PCE), (b) densidade de corrente de curto circuito (Jsc), (c) fator de preenchimento (FF) e (d) Voltagem de circuito aberto (Voc). Os dispositivos com a camada LDS mostraram uma melhor estabilidade comparado com o dispositivo referência.	42
Figura 3-1: Ilustra os dispositivos fotovoltaicos utilizados nesta sessão (a) sem a camada LDS e (b) com a camada LDS.....	50
Figura 3-2: Curvas de EQE de (preto) OPV sem LDS, (vermelho) OPV com LDS experimental e (azul) OPV com LDS simulado, para duas diferentes misturas de materiais LDS.....	51
Figura 3-3: Espectros de absorvância das amostras da Tabela 3-3.	52
Figura 3-4: (a) espectros de absorvância dos materiais LDS obtidos por “casting” e curva de EQE do dispositivo (tracejado) e (b) espectros da fotoluminescência dos materiais LDS e curva de EQE do dispositivo (tracejado).....	53
Figura 3-5: (a) Espectros de absorvância dos materiais LDS selecionados e EQE do dispositivo e (b) Espectros de fotoluminescência dos materiais LDS e EQE do dispositivo.	54
Figura 3-6: Comparação dos espectros de absorvância das amostras da Tabela 3-5 antes e depois das 4 horas de irradiação solar.	56

Figura 3-7: Comparação dos espectros de absorbância das misturas de materiais LDS antes (preto) e depois (vermelho) das 4 horas de irradiação solar.	58
Figura 3-8: Diferença entre as curvas de EQE de um dispositivo referência e a simulação com uma camada LDS: (a) camada LDS com material KB e (b) camada LDS com a mistura KB: C153.	59
Figura 3-9: Caracterização elétrica dos OPVs antes e depois das deposições das camadas LDS, (Esquerdo) KB e (Direito) mistura KB: C153.	61
Figura 4-1: Emissão da Lâmpada de UV e Conjunto de LEDs.	65
Figura 4-2: (preto) Curva de EQE do dispositivo fotovoltaico de silício sem a camada LDS e (vermelho) curva de EQE simulada com a camada LDS.	66
Figura 4-3: Medida da corrente de curto circuito para a célula solar de silício policristalino sem (bola vermelha) e com (quadrado preto) a camada LDS em função do tempo de irradiação.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1: Lista de materiais LDS testados.....	24
Tabela 2-2: Soluções dos LDS em PMMA.....	27
Tabela 2-3: Filmes de LDS sob iluminação de uma lâmpada de UV (365 nm).....	31
Tabela 2-4: valor da PLQY em filme para cada material.....	34
Tabela 2-5: Cálculo dos parâmetros das figuras de mérito para cada camada LDS supondo a aplicação em dispositivos fotovoltaicos de P3HT:PC61BM.....	35
Tabela 2-6: Valores dos Parâmetros das figuras de mérito para as misturas de materiais LDS Coumarin153: Kremer Orange (C153: KO), Kremer Orange:Európio (KO: Eu), Kremer Blue:Alq ₃ (KB: Alq ₃), Kremer Blue:Európio (KB: Eu) em dispositivos fotovoltaicos de P3HT:PC ₆₁ BM.....	38
Tabela 2-7: Indicadores de desempenho do dispositivo fotovoltaico após a aplicação da camada com a misturas de materiais LDS (C153: KO) Coumarin 153: Kremer Orange, (KO: Eu) Kremer Orange: Európio, (KB: Eu) Kremer Blue: Európio e (KB: Alq ₃) Kremer Blue: Alq ₃ . Os valores são uma média das medidas feitas em seis dispositivos.....	40
Tabela 2-8: Fatores de degradação (T _{80%} e T _{50%}) dos dispositivos sob irradiação do espectro AM1.5G e conforme os padrões experimentais (ISOS-L-2) para Coumarin153: Kremer Orange, Kremer Orange: Európio, Kremer Blue: Európio, Kremer Blue: Alq ₃ e referência. Os dados são de uma média de dois dispositivos.....	43
Tabela 3-1: Amostras analisadas para estudo de otimização.....	47
Tabela 3-2: Materiais disponíveis para o estudo de otimização.....	48
Tabela 3-3: Medidas de PLQY para diferentes concentrações de PMMA e Alq ₃ , e diferentes técnicas de deposições.....	52
Tabela 3-4: Materiais fotoluminescentes selecionados para o processo de otimização.....	54
Tabela 3-5: Valores otimizados das PLQY para cada material LDS.....	54
Tabela 3-6: Parâmetros das misturas de materiais LDS.....	57
Tabela 3-7: Variação da densidade de corrente pela simulação.....	60
Tabela 3-8: Variação da densidade de corrente medido experimentalmente.....	61

Tabela 3-9: Comparação entre os resultados previstos pela simulação e os obtidos experimentalmente.	62
Tabela 4-1: Comparação entre os resultados previstos pela simulação e os obtidos experimentalmente utilizando um dispositivo fotovoltaico de silício policristalino.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM1.5G	Irradiação solar padrão
ASM	Correspondência espectral de absorção (Absorption Spectral Matching)
EQE	Eficiência Quântica Externa
ESM	Correspondência espectral de emissão (Emission Spectral Matching)
FF	Fator de Preenchimento (Fill Factor)
IPA	Álcool isopropílico
Isc	Corrente de curto circuito (short-circuit current)
ITO	Óxido de estanho dopado com índio (<i>Indium Tin Oxide</i>)
Jsc	Densidade de corrente de curto circuito (short-circuit current density)
LDS	Luminescência deslocada para menores energias (<i>Luminescent Down Shifting</i>)
MnO ₃	Trióxido de molibdênio
n _A	Fator de Aproveitamento
nm	Nanômetro
OPV	Dispositivo Fotovoltaico Orgânico (<i>Organic Photovoltaic</i>)
P3HT	Poli (3-hexiltiofeno-2,5-diil)
PA	Absorção parasítica (Parasitic absorption)
PC ₆₁ BM	Éster metílico do ácido fenil-C61-butírico
PCE	Eficiência do dispositivo (Power Conversion Efficiency)
PEDOT:PSS	Poli (3,4 - ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)
PL	Fotoluminescência (<i>Photoluminescence</i>)
PLQY	Eficiência quântica de fotoluminescência (Photoluminescent Quantum Yield)
PMMA	Poli (metacrilato de metila)
RO	Sobreposição radiativa (Radiative Overlap)
UV	Cobertura do Ultravioleta (UV coverage)
Voc	Voltagem de circuito aberto (open-circuit voltage)
ZnO	Óxido de zinco
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	USO DE MISTURAS DE MATERIAIS LUMINESCENTES COMO CAMADA LDS	21
2.1	Introdução	21
2.2	Fundamentação Teórica	21
2.3	Materiais e Métodos	23
2.4	Resultados e Discussões	30
2.5	Conclusão	44
3	OTIMIZAÇÃO DAS CAMADAS LDS	45
3.1	Introdução	45
3.2	Fundamentação Teórica	45
3.3	Materiais e Métodos	46
3.4	Resultados e Discussões	50
3.5	Conclusão	62
4	ESTUDO DA DURABILIDADE DOS EFEITOS FILTRO E LDS COM O TEMPO	64
4.1	Introdução	64
4.2	Fundamentação teórica	64
4.3	Materiais e Métodos	65
4.4	Resultados e Discussões	65
4.5	Conclusão	69
5	CONCLUSÕES	70
	REFERÊNCIAS	72
	ANEXOS	77
	ANEXO A – Trabalhos relacionados diretamente a TESE	78
	ANEXO B – Trabalhos relacionados indiretamente a TESE	79

1 INTRODUÇÃO

Ao longo do século XX o avanço da tecnologia proporcionou a criação e desenvolvimento de uma enorme variedade de máquinas, visando tanto à facilitação de tarefas diárias quanto ao conforto da população. Porém o consumo de energia pela sociedade cresceu de forma impressionante. Desde a revolução industrial no século XVIII, as fontes energéticas são provenientes principalmente de combustíveis fósseis, cuja queima tem levado a uma série de problemas ambientais. Ao visar a substituição/diminuição do uso de combustíveis fósseis, vários pesquisadores nesses últimos 50 anos concentraram seus esforços no desenvolvimento de dispositivos e equipamentos que transformassem em energia elétrica, energias providas de fontes diferentes dos combustíveis fósseis. Dentre essas energias alternativas podemos citar: eólica, nuclear, fotovoltaica, biomassa, marés, hídricas, entre outras[1-3].

Neste contexto, a energia solar se destaca por não precisar de longas redes de transmissão, uma vez que é possível a utilização de placas fotovoltaicas nos lugares mais remotos, havendo então a possibilidade de construir micro usinas em cada residência ou empresa. O primeiro dispositivo fotovoltaico demonstrado na prática foi em 1954 produzido pelos laboratórios Bell[4]. Desde então, vários grupos de pesquisa se dedicam à fabricação de dispositivos fotovoltaicos cada vez mais eficientes. Na Figura 1-1 pode ser verificada a evolução da eficiência de diversos dispositivos fotovoltaicos produzidos de 1976 até os dias atuais.

Figura 1-1: Evolução das eficiências de diversos dispositivos fotovoltaicas. (Fonte: (Adaptada) National Renewable Energy Laboratory dos Estados Unidos)

A Figura 1-1 mostra a eficiência de conversão de radiação em energia elétrica de diversos tipos de dispositivos fotovoltaicos, sendo divididos em três gerações. Os dispositivos solares de primeira geração que são basicamente produzidas de “*wafers*” de silício e suas eficiências ficam na média entre 15 a 20%. Esses dispositivos são os que dominam o mercado atualmente, e que normalmente são vistos nos telhados de edifícios e casas. Essa tecnologia já é bem madura, fornecendo células de bom desempenho e alta estabilidade. Entretanto, elas são rígidas, e a produção necessita de um gasto relativamente alto de energia[5].

Os dispositivos fotovoltaicos de segunda geração são baseados em filmes finos de silício amorfo, CIGS (Cobre – Índio – Gálio e Selênio) ou CdTe (Telureto de cádmio), onde a eficiência fica em torno de 10 a 15%. Como as células solares de segunda geração são produzidas de filmes finos, foi possível reduzir o custo de produção, por utilizar menos material. Entretanto, a produção de dispositivos de segunda geração se vale ainda de processos de alto consumo energético e são baseadas em elementos relativamente escassos na natureza, o que influencia o preço final do produto[6-8].

As células solares de terceira geração são aquelas que empregam materiais orgânicos em sua composição, como pequenas moléculas ou polímeros. Também fazem parte desta geração as células de múltiplas junções, que são as células solares de maior eficiência

no mercado e conseqüentemente as mais caras. Recentemente surgiu uma nova classe de células solares, a base de perovskitas, que apresentaram um grande potencial e já alcançaram eficiências acima de 20%[9-11]. Finalmente, há também as células baseadas em pontos quânticos (*quantum dots*)[12-14]. Os dispositivos fotovoltaicos de polímeros ou pequenas moléculas possuem alguns atrativos: eles podem ser maleáveis; as técnicas de produção são de baixo custo e de baixo consumo energético; podem cobrir áreas extensas; há uma gama enorme de materiais que podem ser utilizado; entre outras[15, 16]. A Figura 1-2 mostra um resumo dos eventos mais significativos ao longo do tempo com relação à evolução das células solares de materiais orgânicos, desde sua criação até os dias atuais.

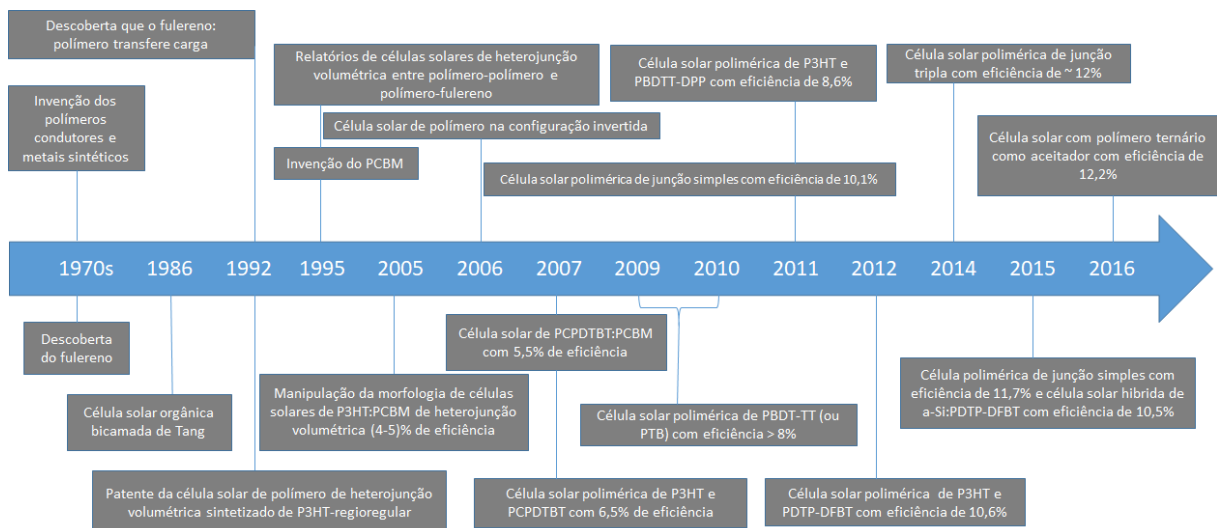


Figura 1-2: Evolução das células solares orgânica ao longo dos anos. (Fonte: adaptada do Artigo referência [17])

A Figura 1-2 mostra que nos últimos dez anos a eficiência de um dispositivo fotovoltaico mais que dobrou, atingindo valores maiores que 12% em células solares produzidas em laboratório. Entretanto, essas eficiências ainda são baixas quando comparadas às de células de outras tecnologias. Outro fator desfavorável aos dispositivos fotovoltaicos orgânicos é a estabilidade: os materiais orgânicos são bastante sensíveis à umidade e ao oxigênio do ar, em combinação com a radiação ultravioleta (UV)[18, 19].

Recentemente pesquisadores observaram a possibilidade de aumentar a eficiência de dispositivos fotovoltaicos aplicando, sobre o dispositivo, uma camada contendo um material luminescente. A função dessa camada é a de absorver fótons de maiores energias e reemiti-los como fótons de menores energias, efeito esse nomeado como “*Luminescent Down Shifting*” (LDS), ou luminescência deslocada para menores energias[20-22]. A atuação da camada LDS está ilustrada na Figura 1-3: ela proporciona um aumento na quantidade de

fótons de menores energias que chegam à camada ativa do dispositivo fotovoltaico, e o importante é que esses fótons estejam na região de energia na qual o dispositivo possui maior eficiência quântica externa (EQE). A EQE é a relação entre a densidade de corrente foto-gerada e a quantidade de fótons incidentes. Ela é representada por uma curva (pois a relação varia com a energia do fóton incidente), como mostrado na Figura 1-4 para um dispositivo fotovoltaico de P3HT: PCBM.

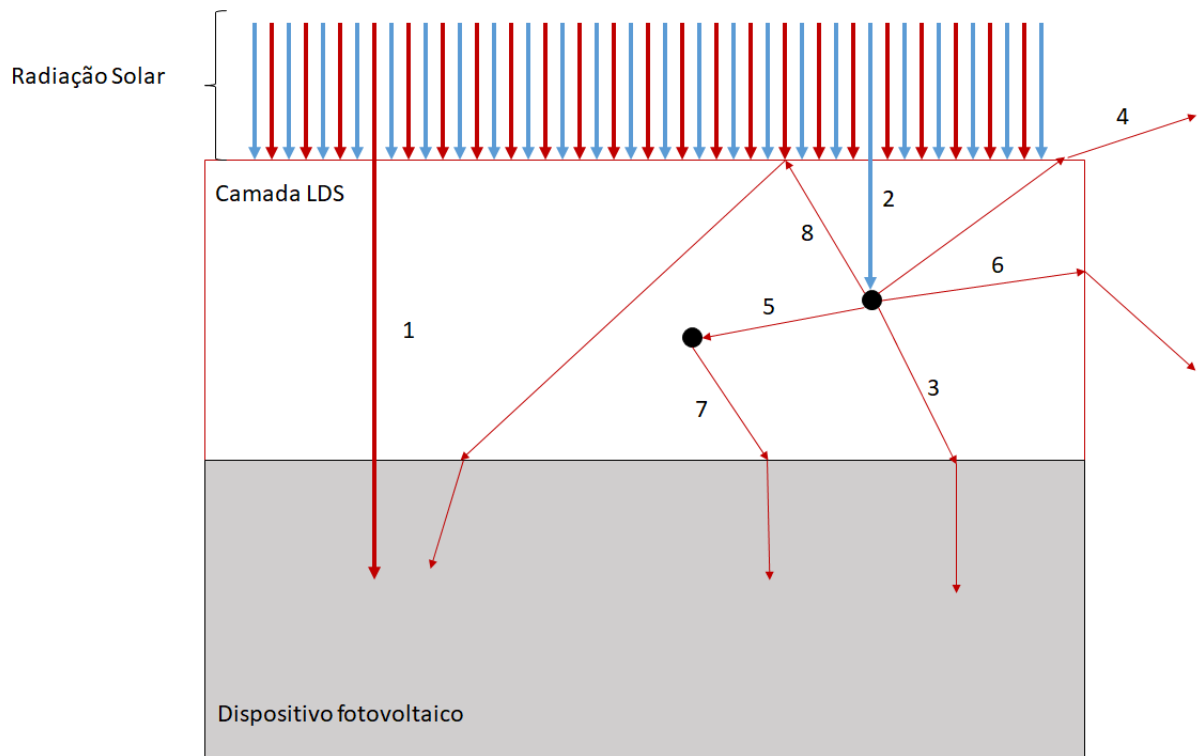


Figura 1-3: Ilustração de um dispositivo fotovoltaico com uma camada LDS depositada sobre o dispositivo. (1) Radiação de menor energia, (2) Radiação de maior energia absorvida pelo material luminescente, emissão em menor energia (3) direto para o dispositivo, (4) escapando para cima, (6) escapando pela lateral, (8) refletindo na interface material com ar, (5) re-absorção e (7) re-emissão. (fonte: adaptada do Artigo referência [21])

A distribuição em energia (ou comprimento de onda, como na Fig. 1-4) da EQE da célula depende do material que compõe sua camada ativa. Por exemplo, alguns podem apresentar melhor aproveitamento da radiação incidente na região do vermelho, outros na região do azul. Logo, o material luminescente para a camada LDS é específico para um determinado dispositivo: o mesmo material pode aumentar a eficiência de um dispositivo e diminuir de outro, dependendo da sobreposição entre a curva de luminescência do LDS e da curva de EQE do dispositivo.

Originalmente, camadas LDS foram empregadas em dispositivos fotovoltaicos inorgânicos com o intuito de melhorar a eficiência desses dispositivos. No caso de

dispositivos orgânicos, no entanto, observou-se que essa mesma camada LDS poderia ter um efeito duplo: além de proporcionar um aumento na eficiência, ela poderia também servir como um filtro, constituindo uma barreira para fatores nocivos ao dispositivo, como umidade, oxigênio e radiação de altas energias (UV). Como a camada LDS converte os fótons de maiores energias em fótons com energias menores, se essa camada absorver a radiação ultravioleta proveniente do Sol e emitir radiação visível, poderá levar a um prolongamento no tempo de vida útil de dispositivos orgânicos, conforme já reportado na literatura[23-25]. Diferentes tipos de materiais são utilizados como camada LDS, tais como corantes orgânicos, complexos organometálicos de pontos quânticos, materiais contendo terras raras e outros[26-30].

Figura 1-4: Curva de EQE de um dispositivo fotovoltaico orgânico com camada ativa de P3HT: PCBM.

Neste trabalho será estudado o uso de camadas LDS contendo uma mistura de dois materiais fotoluminescentes sobre um dispositivo fotovoltaico orgânico de camada ativa de P3HT: PCBM, com a finalidade de aumentar tanto sua eficiência quanto sua estabilidade. O aumento da eficiência é baseado no efeito LDS devido à camada absorver a energia em comprimentos de onda menores, fora da faixa da eficiência quântica externa do dispositivo fotovoltaico, e emitir em comprimentos de onda maiores, dentro da região do EQE[25]. A melhora na estabilidade é esperada devido à região de absorção da camada com a mistura de materiais fotoluminescentes estar na região do Ultravioleta (UV), radiação que mais degrada a camada ativa dos dispositivos orgânicos[31].

Esta tese está dividida da seguinte maneira: No capítulo 2 foram caracterizados opticamente os materiais luminescentes disponíveis no laboratório para o desenvolvimeneto

do trabalho, na forma de filmes finos dispersos em uma matriz inerte de PMMA. Após a caracterização dos materiais individualmente, foram escolhidos alguns desses materiais para comporem as misturas de dois materiais luminescentes e os filmes finos dessas misturas, dispersos em PMMA, foram caracterizados opticamente. Foi então estudada a estabilidade e eficiência de dispositivos fotovoltaicos orgânicos de P3HT:PCBM após a deposição de uma camada contendo as misturas de materiais luminescentes.

No capítulo 3 foi realizado um processo de otimização da camada LDS contendo as misturas de materiais luminescentes, visando um aumento na densidade de corrente do dispositivo fotovoltaico orgânico, pois no capítulo 2 foi visto uma melhoria significativa no tempo de vida do dispositivo, mas um decréscimo relativo na densidade de corrente produzida pelo mesmo. No processo de otimização foram analisados a concentração de PMMA diluído em clorobenzeno, a concentração de material luminescente disperso em PMMA, o valor de eficiência quântica de fotoluminescência (PLQY) e o valor da absorvância, e o processo de otimização foi baseado em simulações utilizando dados experimentais.

O capítulo 4 teve como foco o estudo sobre o tempo de atuação do efeito LDS e do efeito de filtro. Foi utilizado um dispositivo fotovoltaico comercial inorgânico, o qual apresenta uma estabilidade muito boa e, com isso, qualquer variação na densidade de corrente desse dispositivo após a aplicação de uma camada LDS seria exclusivamente devido à camada.

No capítulo 5, é relatada uma conclusão geral do trabalho desenvolvido nesta tese de doutorado.

2 USO DE MISTURAS DE MATERIAIS LUMINESCENTES COMO CAMADA LDS

2.1 Introdução

Este capítulo relata a preparação de misturas entre dois materiais luminescentes, dispersos em uma matriz polimérica de PMMA, e a investigação de suas propriedades como camada LDS em dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs) com camada ativa de P3HT: PC₆₁BM, a qual foi conduzida através da análise de várias figuras de mérito calculadas para os materiais luminescentes individuais e suas misturas. Além disso, os testes de estabilidade e eficiência foram realizados em dispositivos de P3HT: PC₆₁BM com a camada LDS, e foi avaliado o efeito da camada na vida útil e na eficiência da OPV.

2.2 Fundamentação Teórica

Esta seção será dedicada à apresentação e procedimentos de cálculo das figuras de mérito de camadas LDS aplicadas em dispositivos fotovoltaicos. Os valores das figuras de mérito trazem uma ideia do quão benéfico ou não a camada pode ser para o dispositivo. As figuras de mérito calculadas são [32-34]:

- Eficiência quântica de fotoluminescência (Photoluminescent Quantum Yield) - (PLQY);
- Correspondência espectral de absorção (Absorption Spectral Matching) – (ASM);
- Absorção parasítica (Parasitic absorption) – (PA);
- Correspondência espectral de emissão (Emission Spectral Matching) – (ESM);
- Sobreposição radiativa (Radiative Overlap) – (RO);
- Cobertura do Ultravioleta (UV coverage) – (UV).

O ASM refere-se a quão bem o material luminescente absorve os fótons que não são aproveitados pelo dispositivo fotovoltaico. A quantidade é determinada pela equação (2-2-1):

$$ASM = \frac{\int_{300nm}^{\lambda_{\text{máx}}(EQE)} (1-T(\lambda))\Phi(\lambda)d\lambda}{\int_{300nm}^{\lambda_{\text{máx}}(EQE)} \Phi(\lambda)d\lambda} \quad (2-2-1)$$

onde $T(\lambda)$ representa a transmitância da camada LDS em função do comprimento de onda, e $\Phi(\lambda)$ é definido como

$$\Phi(\lambda) = AM1.5g(\lambda)[1 - EQE(\lambda)]$$

onde $\Phi(\lambda)$ representa a quantidade de fótons não aproveitados pelo dispositivo fotovoltaico, o $AM1.5G(\lambda)$ representa a distribuição da radiação solar padrão, e $EQE(\lambda)$ é a curva de eficiência quântica externa da célula solar.

Para obter o valor desta figura de mérito é necessário conhecer o espectro de transmitância ou absorção do material luminescente, a curva de EQE do dispositivo e o espectro solar de referência. Idealmente, esta figura de mérito deveria valer 100%.

A PA é a medida do quanto o espectro de absorção do material luminescente se sobrepõe com a curva de EQE do dispositivo fotovoltaico, sendo obtida através da equação (2-2-2):

$$PA = \frac{\int_{300nm}^{900nm} (1-T(\lambda))\Theta(\lambda)d\lambda}{\int_{300nm}^{900nm} \Theta(\lambda)d\lambda} \quad (2-2-2)$$

onde $\Theta(\lambda)$ é definido como

$$\Theta(\lambda) = AM1.5g(\lambda)EQE(\lambda)$$

onde $\Theta(\lambda)$ representa a fração de fótons da radiação solar que são absorvidos pela célula solar.

Para obter o valor desta figura de mérito é necessário conhecer o espectro de transmitância ou absorção do material luminescente, a curva de EQE do dispositivo e o espectro solar de referência. Idealmente, esta figura de mérito deveria ser o mais próximo possível de zero.

O ESM é uma análise referente ao quão sobreposto está o espectro de fotoluminescência do material com a curva de EQE do dispositivo, sendo dado pela equação (2-2-3):

$$ESM = \frac{\int_{300nm}^{900nm} Em(\lambda)EQE(\lambda)d\lambda}{\max[EQE(\lambda)] \int_{300nm}^{900nm} Em(\lambda)d\lambda} \quad (2-2-3)$$

onde $Em(\lambda)$ representa a curva de emissão da camada LDS e o $\max[EQE(\lambda)]$ refere-se ao ponto de máximo EQE.

O valor desta figura de mérito depende do conhecimento do espectro de fotoluminescência do material e do EQE da célula solar. O melhor valor seria 100%.

O RO refere-se à sobreposição entre o espectro de emissão e absorção do material luminescente, o qual é dado pela equação (2-2-4):

$$RO = \frac{\int_{300\text{nm}}^{900\text{nm}} (1-T(\lambda))Em(\lambda)d\lambda}{\int_{300\text{nm}}^{900\text{nm}} Em(\lambda)d\lambda} \quad (2-2-4)$$

Para obter o valor de RO é necessário o conhecimento do espectro de emissão e de absorção do material luminescente. O valor ideal para essa figura de mérito é 0.

O UV é a fração de radiação incidente, compreendida na região do ultravioleta (300-400 nm), que o material luminescente pode absorver. Sua definição é dada pela equação (2-2-5):

$$UV = \frac{\int_{300\text{nm}}^{400\text{nm}} (1-T(\lambda))AM1.5g(\lambda)d\lambda}{\int_{300\text{nm}}^{400\text{nm}} AM1.5g(\lambda)d\lambda} \quad (2-2-5)$$

O valor de UV depende do conhecimento do espectro de transmissão ou absorção do material luminescente e do espectro solar de referência. Essa figura de mérito é informação relevante quando se trabalha com OPVs, e idealmente deveria valer 100%.

A PLQY fornece a informação de quão eficiente o material fotoluminescente é fazendo uma relação entre o número de fótons absorvidos e o número de fótons emitidos conforme a equação (2-2-6):

$$\Phi_{PL} = \frac{\text{número de fótons emitidos}}{\text{número de fótons absorvidos}} \quad (2-2-6)$$

O valor ideal para essa figura de mérito é 100%.

Com relação as caracterizações elétricas de um dispositivo fotovoltaico são relevando a curva de eficiência quântica externa (EQE), que fornece a relação entre número de elétrons gerados por número de fótons recebidos em cada comprimento de onda conforme a equação (2-2-7):

$$EQE = \frac{\text{Número de Elétrons}}{\text{Número de Fótons}} \quad (2-2-7).$$

Outras informações importantes são eficiência de dispositivo (PCE), voltagem de circuito aberto (V_{oc}), corrente de curto circuito (I_{sc}) ou densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) e o fator de preenchimento (FF) que representa a porcentagem da área do quadrado a curva experimental representa.

2.3 Materiais e Métodos

Os corantes utilizados para o desenvolvimento desde trabalho foram fornecidos pelas empresas Sigma-Aldrich, Kremer Fluorescent Dyes e Lumogen Dyes. Esses materiais

foram organizados na Tabela 2-1, que mostra o nome usado do corante, cor emitida, empresa fabricante e a família química.

Tabela 2-1: Lista de materiais LDS testados.

Corante LDS	Cor (Emissão)	Empresa	Família Química
Europium	Vermelho	Sigma Aldrich	Complexo Lantanídeo
Coumarin 7	Laranja/Amarelo	Sigma Aldrich	Corante de Coumarina
Coumarin 153	Amarelo	Sigma Aldrich	Corante de Coumarina
Kremer blue	Azul	Kremer	Corante de Naphtalimida
Kremer green	Verde	Kremer	Corante de Perileno
Kremer orange	Laranja	Kremer	Corante de Perileno
Lumogen F red 300	Vermelho	Lumogen	Corante de Perileno
Lumogen F orange 240	Laranja	Lumogen	Corante de Perileno
Alizarin	Carmim	Sigma Aldrich	Corante de Antraquinona
Disperse Blue 3	Azul	Sigma Aldrich	Corante de Antraquinona
Alq ₃	Verde	Sigma Aldrich	Complexo Organo-Metalico
DCM	Vermelho	Sigma Aldrich	Corante Orgânico
Rhodamina B	Rosa	Sigma Aldrich	Corante de Rhodamine

A Figura 2-1 mostra a estrutura química dos corantes utilizados.

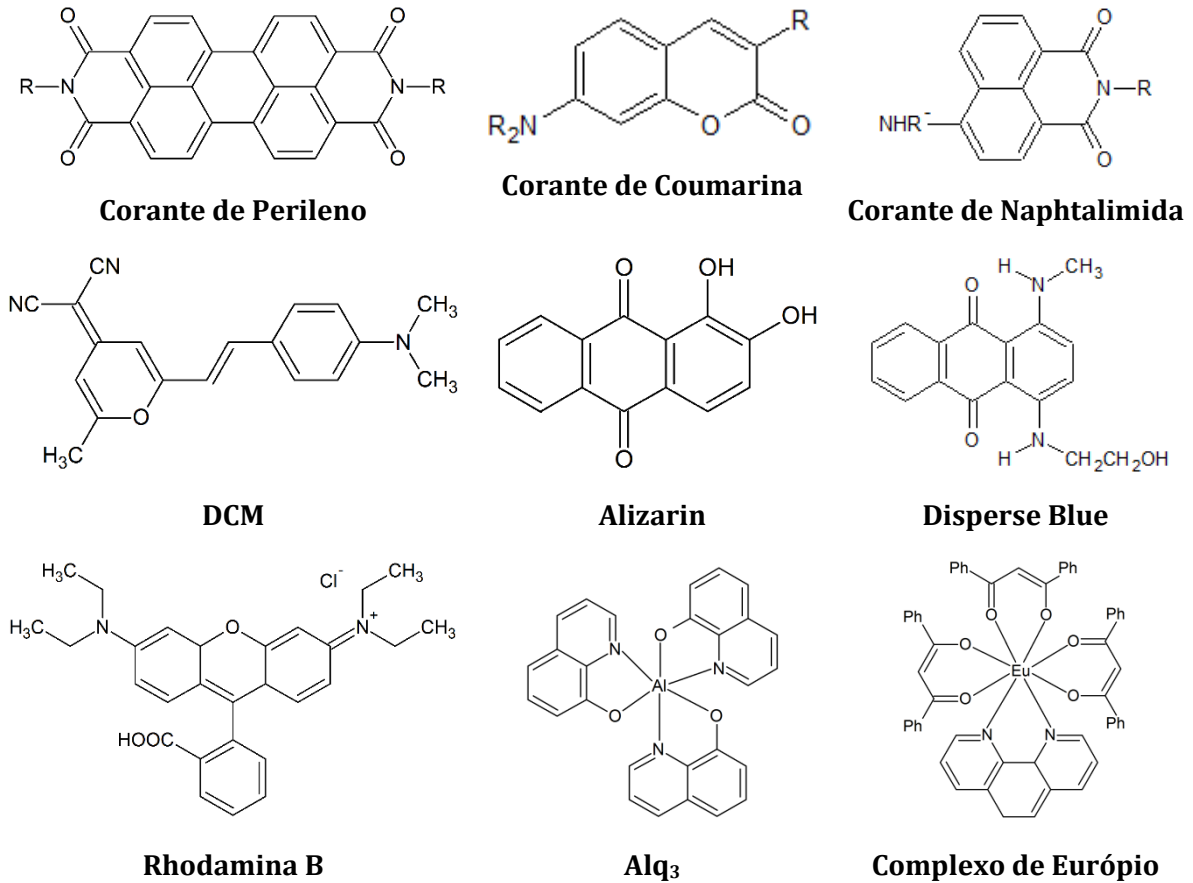


Figura 2-1: Estrutura Química dos materiais LDS usados. Alq₃ e complexo de Európio são corantes organometálicos e os outros são orgânicos.

Os materiais LDS, na forma de pó, foram dispersos em uma matriz polimérica opticamente inerte para o range acima de 300 nm até 900 nm. A Figura 2-3 mostra o espectro de absorbância de um filme fino de Poli (metacrilato de metila) (PMMA), confirmando a não absorção no range de 300 nm até 900 nm. O material usado como matriz (também conhecido como acrílico) foi comprado da empresa MicroChem. O PMMA adquirido estava dissolvido em anisole na concentração de 8% em massa.

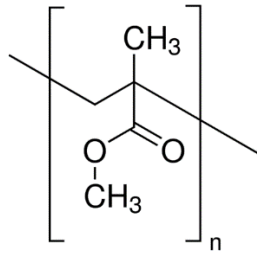


Figura 2-2: Estrutura do PMMA.

Figura 2-3: Espectro de absorvância de um filme de PMMA.

Os materiais LDS foram dispersos na solução de PMMA 8% em massa (PMMA com diclorobenzeno) e colocadas em agitação magnética por um dia. A Tabela 2-2 mostra as concentrações para os diversos materiais em PMMA.

Tabela 2-2: Soluções dos LDS em PMMA.

Identificação	LDS (nome)	Concentração (mg/mL)
C7	Coumarin 7	8,0
C153	Coumarin 153	8,0
KB	Kremer Blue	8,0
KG	Kremer Green	8,0
KO	Kremer Orange	8,0
LR	Lumogen Red	8,0
LO	Lumogen Orange	8,0
ALIZ	Alizarin	8,0
DB	Desperse Blue	8,0
Alq₃	Alq ₃	8,0
Eu	Complexo de Európio	8,0
DCM	DCM	8,0
KB*	Kremer Blue	16,0
LR*	Lumogen Red	16,0
RHO	Rhodamine	8,0
RHO*	Rhodamine	16,0

Como substrato foi utilizado o quartzo, por ser ópticamente inerte para região acima de 300 nm. A limpeza do substrato foi feita pela imersão do mesmo em clorofórmio por 10 minutos no ultrassom e secagem com um fluxo de nitrogênio.

A técnica de deposição utilizada na produção dos filmes de LDS em PMMA foi a de “spin coating”, gotejando 50 μ L sobre o substrato e em seguida submetendo a uma velocidade de rotação de 2000 rpm e aceleração de 1000 rpm/s por 60 segundos. Na sequência foi feito um tratamento térmico a 60 °C por 30 minutos com a finalidade de remover eventuais resíduos de solvente. Ao término do tratamento térmico foram obtidas fotos das amostras incidindo radiação UV (lâmpada com máximo de emissão em 365 nm) sobre as mesmas.

A caracterização inicial dessas amostras levou em conta seus espectros de absorvâncias, os quais foram obtidos usando um espectrofotômetro UV-3600 da Shimadzu com resolução de 0,1 nm em um intervalo de 185 a 3300 nm. O espectro de fotoluminescência e o valor da eficiência de fotoluminescência (PLQY) foram obtidos por um

espectrofluorímetro Horiba Scientific Fluoromax-4 com excitação no pico de máxima absorvância.

As misturas dos materiais LDS foram feitas usando massas iguais para dois matérias luminescentes e dispersando em PMMA a 8% em massa em diclorobenzeno. As misturas foram: (1) Coumarin 153 com Kremer Orange 2 mg:2 mg/mL (C153:KO); (2) Kremer Orange com Complexo de Europium 1 mg:1 mg/mL (KO:Eu); (3) Kremer Blue com Complexo de Europium 1 mg:1 mg/mL (KB:Eu); e (4) Kremer Blue com Alq₃ 1 mg:1 mg/mL (KB:Alq₃). As misturas também foram caracterizadas opticamente com medidas de absorvância, fotoluminescência e eficiência de fotoluminescência.

As figuras de mérito para as camadas LDS simples ou mistura foram calculadas. Para esses cálculos foram utilizadas as equações informadas na fundamentação teórica 2.2 dessa tese, e o programa usado para resolver as equações foi o Microsoft Office Excel 2013. A EQE necessária para obter os valores das figuras de mérito foi a do dispositivo fotovoltaico orgânico com camada ativa de P3HT:PC₆₁BM.

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos foram preparados em lâminas de vidro com uma camada de óxido de estanho e índio com uma resistividade de superfície de 16 Ω/cm^2 . Os substratos foram limpos usando água deionizada, acetona, e álcool isopropílico (IPA), 5 minutos cada em ultrassom e secos com fluxo de nitrogênio. Em seguida foram colocados sob plasma de oxigênio (equipamento “femto low-pressure plasma system” da empresa diener electronic®) por 5 minutos para melhorar a molhabilidade. A camada condutora de óxido de zinco (ZnO) foi depositada por “spin coating” (em ar) com a velocidade de rotação do substrato a 2000 rpm por 60 s, sucedido por um tratamento térmico de 1 hora a 150 °C na placa aquecedora para remover solvente residual. Após a deposição e o tratamento térmico do óxido de zinco o restante do dispositivo foi fabricado em “glovebox”, com os medidores de concentrações de H₂O e O₂ marcando abaixo de 0,1 partes por milhão. A solução da camada ativa de P3HT:PC₆₁BM na proporção de 17: 13 em massa, foi dissolvida em diclorobenzeno com concentração de 30 mg/mL. A solução da camada ativa foi deixada em agitação por 24 h na placa aquecedora a 60 °C para homogeneização. A camada ativa foi depositada pela técnica de “spin coating” com o substrato a uma velocidade de rotação de 1200 rpm por 60 s, seguido por um tratamento térmico a 150 °C por 30 minutos na “glovebox”. Os eletrodos para o fechamento do dispositivo foram depositados pela técnica de evaporação térmica, contendo 10 nm de trióxido de molibdênio (MoO₃) seguido de 150 nm de prata (Ag), ambos fornecidos pela K-Tech Ltd., UK. O esquema do dispositivo fotovoltaico é mostrado na Figura 2-4, depois da aplicação da camada LDS sobre o dispositivo.

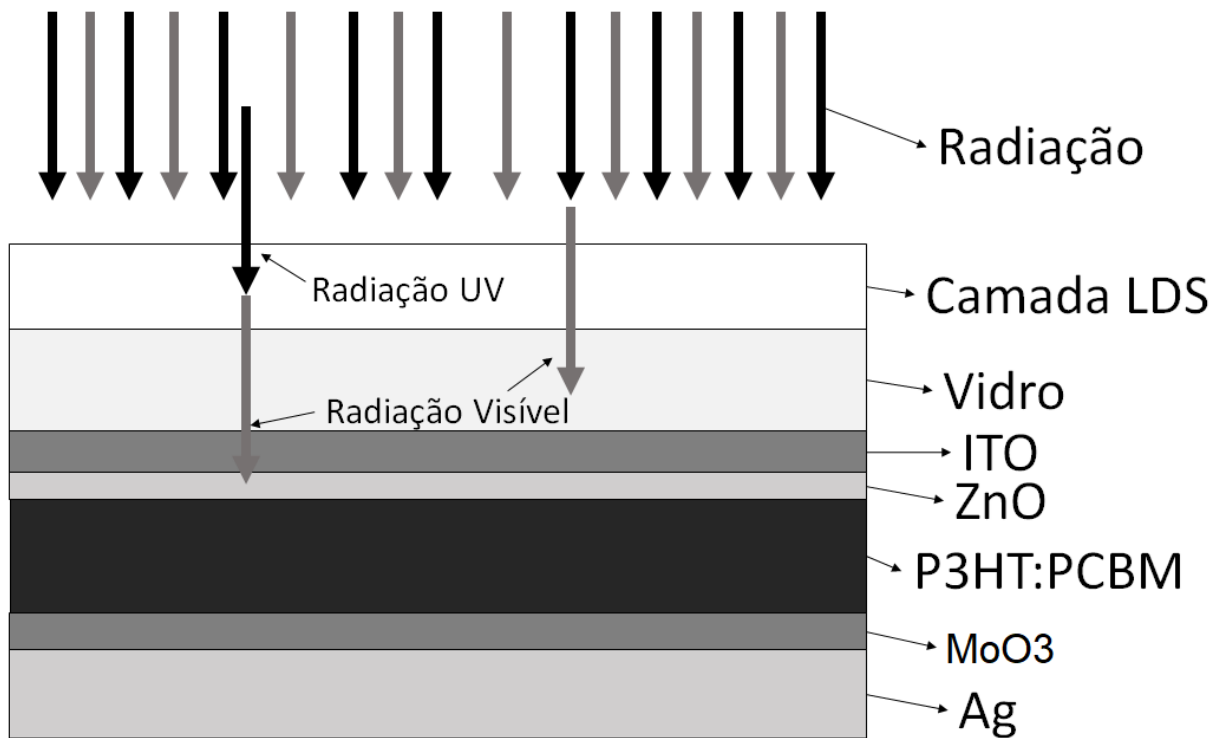


Figura 2-4: Esquema do dispositivo fotovoltaico com a camada LDS.

Os dispositivos foram testados usando um simulador solar ABB da empresa Newport com uma intensidade luminosa de 100 mW/cm^2 conforme o padrão AM1.5G (a calibração foi baseada em uma célula de referência de silício da RERA, Holanda). A fim de garantir a consistência dos resultados, apenas os dispositivos com um desvio padrão dentro de 10% do valor médio foram utilizados no experimento. A eficiência quântica externa foi obtida usando um monocromador Bentham e uma fonte de luz estável (lâmpada de Xenônio). As medidas foram tomadas a cada 1 nm usando um amplificador síncrono “Lock-in” da Stanford Research System. Para obtenção dos dados de EQE, os dispositivos foram testados sem a camada LDS e, em seguida, com a camada contendo as misturas dos materiais LDS. Os dispositivos analisados não foram encapsulados e as medidas de tempo de durabilidade foram realizadas em ambiente controlado com ar condicionado com umidade relativa de $35 \pm 5 \%$ e temperatura ambiente de $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Para o teste de estabilidade, os dispositivos foram deixados em circuito aberto entre as medidas, e as medidas de $I \times V$ foram realizadas a cada 10 minutos usando o simulador solar como irradiação constante. Os testes correspondem ao Protocolo ISOS-L-2[35].

2.4 Resultados e Discussões

A Tabela 2-3 contém fotos dos filmes de LDS sob iluminação de uma lâmpada de radiação UV com máximo de emissão em 365 nm. Com a análise das fotografias é possível perceber que as amostras ALIZ, DB, RHO e RHO*, possuem uma intensidade de emissão muito baixa, ressaltando que as amostras RHO e RHO* são os mesmos materiais luminescentes com concentrações diferentes.

Tabela 2-3: Filmes de LDS sob iluminação de uma lâmpada de UV (365 nm).

Identificação	Estrutura Química	Foto com a iluminação da Lâmpada de UV (365 nm)	Identificação	Estrutura Química	Foto com a iluminação da Lâmpada de UV (365 nm)
C7			DB		
C153			Alq3		
KB			Eu		
KG			DCM		
KO			KB*		
LR			LR*		
LO			RHO		
ALIZ			RHO*		

Os espectros de absorvância e fotoluminescência dos filmes listados na Tabela 2-3 são mostrados na Figura 2-5 e Figura 2-6, de onde é possível observar a região de absorção e emissão desses materiais. Nota-se que as amostras ALIZ e DB não possuem espectros de emissão, como era a expectativa baseando-se nas imagens mostradas na Tabela 2-3.

Figura 2-5: Espectro de Absorvância (preto) e fotoluminescência (azul) dos materiais LDS mostrados na Tabela 2-1, onde os materiais são (1) C7, (2) C153, (3) KB, (4) KG, (5) KO, (6) LR.

Figura 2-6: Espectro de Absorbância (preto) e fotoluminescência (azul) dos materiais LDS mostrados na Tabela 2-1, onde os materiais são (7) LO, (8) Alq₃, (9) Eu, (10) DCM, (11) RHO, (12) ALIZ e (13) DB, ressaltando que as amostras (12) e (13) não possuem espectro de emissão no gráfico é mostrado a radiação proveniente da fonte de excitação.

Os valores de PLQY medidos para cada material LDS são mostrados na Tabela 2-4 (para as amostras ALIZ e DB os valores não puderam ser determinados pela ausência de fotoluminescência). A informação da PLQY é de importância neste caso, pois fornece a relação entre os números de fótons absorvidos e emitidos pela amostra, podendo variar de 0 a 100% [36]. Assim, ela se configura como uma das figuras de mérito mais importantes para classificar o material LDS.

Tabela 2-4: valor da PLQY em filme para cada material.

Código do material	LDS (nome)	Concentração (mg/mL)	PLQY (Max-Abs)
C7	Coumarin 7	8,0	15,2%
C153	Coumarin 153	8,0	8,4%
KB	Kremer Blue	8,0	5,7%
KG	Kremer Green	8,0	11,3%
KO	Kremer Orange	8,0	22,3%
LR	Lumogen Red	8,0	5,8%
LO	Lumogen Orange	8,0	8,7%
ALIZ	Alizarin	8,0	-
DB	Desperse Blue	8,0	-
Alq₃	Alq ₃	8,0	12,5%
Eu	Complexo de Európio	8,0	6,3%
DCM	DCM	8,0	1,6%
KB*	Kremer Blue	16,0	1,9%
LR*	Lumogen Red	16,0	3,6%
RHO	Rhodamine	8,0	2,6%
RHO*	Rhodamine	16,0	1,2%

Para obtenção dos outros parâmetros das figuras de mérito para as camadas LDS, é preciso conhecer o espectro da EQE do dispositivo no qual a camada LDS será utilizada. O dispositivo fotovoltaico usado é aquele esquematizado Figura 2-4 (sem a deposição da camada LDS), cujo espectro da EQE é mostrado na Figura 2-7a. A curva da EQE mostra os comprimentos de onda que podem gerar foto-corrente em termos percentuais. Com o espectro de EQE do dispositivo, absorvância e fotoluminescência dos materiais LDS, e espectro solar do AM1.5G (mostrado na Figura 2-7b), foi possível calcular as outras figuras de mérito com

base nas equações mostradas na seção anterior, com o auxílio do software Excel 2013. Os valores obtidos para as figuras de mérito para cada material LDS são mostrados na Tabela 2-5.

Figura 2-7: (a) Eficiência Quântica Externa (EQE) do dispositivo esquematizado na Figura 2-4 sem a camada LDS. (b) Espectro da irradiação solar AM1.5G.

Tabela 2-5: Cálculo dos parâmetros das figuras de mérito para cada camada LDS supondo a aplicação em dispositivos fotovoltaicos de P3HT:PC61BM.

Material LDS	RO	UV	PLQY	ASM	PA	ESM
LR	8,5%	9,9%	5,8%	19,1%	28,3%	40,3%
LO	18,2%	15,0%	8,7%	20,3%	23,5%	64,5%
DCM	2,7%	57,5%	1,6%	75,1%	57,5%	39,3%
KO	5,0%	13,4%	22,3%	29,3%	19,7%	79,1%
C7	2,2%	14,7%	15,2%	28,2%	12,9%	88,3%
KG	8,6%	23,4%	11,3%	25,5%	17,0%	25,5%
C153	2,9%	29,3%	8,4%	22,6%	7,3%	84,4%
KB	2,5%	31,0%	5,7%	10,1%	2,6%	70,4%
Eu	0,6%	34,6%	6,3%	11,3%	2,2%	64,7%
Alq ₃	1,4%	8,9%	12,5%	4,7%	2,0%	87,2%

Para analisar as figuras de mérito da Tabela 2-5, a coluna RO refere-se à sobreposição radiativa “Radiative Overlap” entre o espectro de absorbância e fotoluminescência do material LDS, assim quanto mais próximo de zero melhor, pois diminui a auto absorção. A UV refere-se à cobertura do Ultravioleta “UV coverage”, que é a porcentagem que o material LDS absorve na região entre (300 – 400 nm). O ideal é que ela

seja de 100%, pois o dispositivo analisado é baseado em compostos orgânicos que sofrem degradação acelerada com a incidência de radiação UV. O ASM traz a informação sobre o quanto bem o material fotoluminescente absorve os fótons não aproveitados pela célula solar “Absorption Spectral Matching”, que representa o quanto do espectro de absorção do material LDS não está sobreposto ao espectro de EQE do dispositivo, idealmente o valor deveria ser 100%. Já a PA refere-se à absorção parasítica “Parasitic absorption”, que mede o quanto o espectro de absorção do material LDS está sobreposto ao espectro de EQE do dispositivo, sendo zero o seu valor ideal. Por fim, o ESM, ou coincidência do espectro de Emissão “Emission Spectral Matching”, fornece a informação de quanto o espectro de emissão do material LDS está sobreposto ao espectro de EQE do dispositivo, cujo valor ideal seria 100%.

Com base nos valores das figuras de mérito dos materiais LDS mostrados na Tabela 2-5, foram escolhidos os materiais Kremer Orange (KO), Coumarin 153 (C153), Kremer Blue (KB), Europium complex (Eu) e Alq₃. O KO foi uma opção por ter o maior valor de PLQY dos materiais analisados, enquanto os outros quatro foram escolhidos por terem em geral os melhores valores das figuras de mérito. Os cinco materiais foram separados em dois grupos: o primeiro, com os materiais que possuem o máximo do espectro de absorbância entre (300-400nm), que são Eu, KB e C153. O segundo grupo são KO e Alq₃, que possuem o máximo do espectro de absorbância entre (400-500nm). Quatro misturas de materiais LDS foram produzidas:

- (i) Coumarin 153: Kremer Orange 2 mg:2 mg/mL (C153: KO);
- (ii) Kremer Orange: Európio 1 mg:1 mg/mL (KO: Eu);
- (iii) Kremer Blue: Európio 1 mg:1 mg/mL (KB: Eu), e
- (iv) Kremer Blue: Alq₃ 1 mg:1 mg/mL (KB: Alq₃).

A Figura 2-8 (a) e (c) têm a intenção de mostrar que os espectros de absorbância das misturas são a composição dos espectros dos materiais LDS individuais. Para a mistura C153: KO é possível ver, pela Figura 2-8 (b), que o espectro de fotoluminescência é dominado pela emissão do Kremer Orange (KO), isso ocorre devido à sobreposição entre o espectro de fotoluminescência do C153 com o espectro de absorbância do KO, o que possibilita uma transferência de energia entre os materiais para as moléculas emissoras em menor energia[37]. Já na mistura KB: Alq₃, como pode ser visto na Figura 2-8 (d), o espectro de fotoluminescência é uma composição dos dois materiais, pelo fato de não ter a sobreposição entre os espectros de absorbância e fotoluminescência dos materiais individuais, não proporcionando transferência de energia entre os materiais.

Figura 2-8: (a; c) Espectro de absorbância e (b; d) fotoluminescência para diferentes materiais luminescente e suas misturas. A curva de absorbância em (c) está deslocada verticalmente para melhor análise. E as intensidades abaixo de 400nm e acima de 650 nm em (d) estão relacionados ao feixe de excitação.

As misturas dos materiais LDS foram caracterizadas com medidas de absorbância, fotoluminescência e PLQY. Os espectros de absorbância e fotoluminescência das misturas e a curva de EQE do dispositivo fotovoltaico orgânico são mostrados na Figura 2-9.

Figura 2-9: Espectros de absorvância (preto) e fotoluminescência (vermelho) das misturas dos materiais LDS e curva do EQE (azul) do dispositivo fotovoltaico orgânico.

Com os espectros de absorvância, fotoluminescência e EQE mostrados na Figura 2-9 e o espectro do AM1.5G visto na Figura 2-7 (b), foram calculados os valores das figuras de mérito para as misturas dos materiais LDS e organizados na Tabela 2-6.

Tabela 2-6: Valores dos Parâmetros das figuras de mérito para as misturas de materiais LDS Coumarin153: Kremer Orange (C153: KO), Kremer Orange:Európio (KO: Eu), Kremer Blue:Alq₃ (KB: Alq₃), Kremer Blue:Európio (KB: Eu) em dispositivos fotovoltaicos de P3HT:PC₆₁BM.

Misturas de materiais LDS	RO	UV	PLQY	ASM	PA	ESM
C153: KO	1,1%	13,2%	20,2%	15,4%	7,5%	68,9%
KO: Eu	1,4%	4,0%	30,9%	7,8%	4,4%	88,8%
KB: Eu	1,3%	10,6%	25,3%	3,7%	0,7%	59,6%
KB: Alq ₃	1,1%	10,2%	15,9%	4,1%	0,9%	77,9%

Analisando os espectros da Figura 2-9 é possível explicar alguns dos valores das figuras de mérito. O RO possui um valor baixo, pois a sobreposição entre os espectros de absorvância e emissão é pequena. O UV da mistura entre KO: Eu, possui o menor valor entre as misturas avaliadas, pois é a mistura com menor absorvância na região do ultravioleta. O PA possui valor elevado para as misturas C153: KO e KO: Eu, pois são as duas que têm os espectros de absorvância bastante sobrepostos ao EQE do dispositivo. A mistura com menor valor de ESM é a KB: Eu, o que é explicado pelo espectro de emissão estar com menor sobreposição com a curva de EQE. Por fim, os valores de ASM, figura que analisa a porcentagem da luz que a camada LDS aproveita que esteja fora do EQE do dispositivo, em geral ficaram baixos. Em comparação com os materiais individuais, as misturas tiveram valores melhores em diversas figuras de mérito: diminuição no RO e na PA, aumento no ESM. Porém, a melhoria mais significativa foi nos valores de PLQY, o que pode estar relacionado com o aumento da banda de emissão para algumas misturas e/ou transferência de energia em outras. Por outro lado, algumas perdas foram verificadas, como por exemplo nos valores de ASM e UV, quando comparado com os materiais individuais.

Na sequência, foram medidas as curvas de EQE dos dispositivos sem a aplicação das misturas dos materiais LDS sobre o dispositivo, e depois com a aplicação. Essas curvas são mostradas na Figura 2-10.

As curvas de EQE proporcionam a densidade de corrente que o dispositivo pode gerar, a qual pode ser obtida realizando a integração do espectro de EQE. Pela Figura 2-10 pode-se observar que as curva de EQE com a camada LDS têm uma leve queda, o que ocasionaria uma diminuição da densidade de corrente dos dispositivos com a camada LDS quando comparado com os dispositivos sem a camada LDS. A Figura 2-11 ilustra os dispositivos fotovoltaicos com e sem a camada LDS. Assim, foram feitas as caracterizações elétricas dos dispositivos antes da aplicação da camada LDS e depois da aplicação. Os resultados são mostrados na Tabela 2-7.

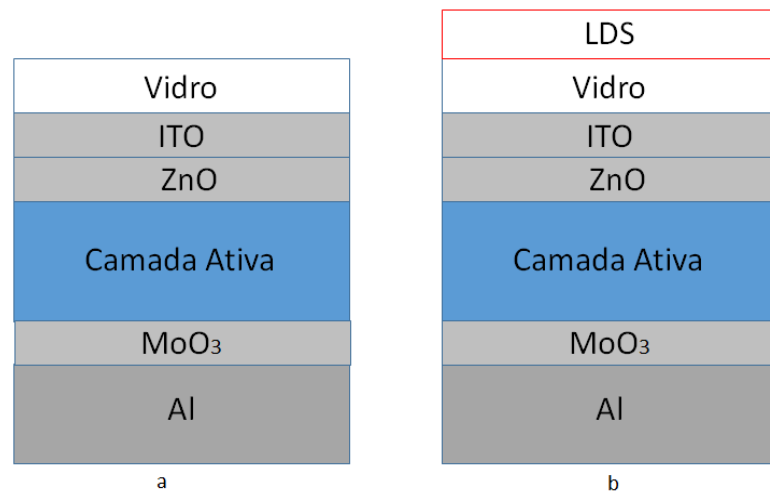


Figura 2-11: Ilustra os dispositivos fotovoltaicos (a) sem a camada LDS e (b) com a camada LDS.

Tabela 2-7: Indicadores de desempenho do dispositivo fotovoltaico após a aplicação da camada com a misturas de materiais LDS (C153: KO) Coumarin 153: Kremer Orange, (KO: Eu) Kremer Orange: Európio, (KB: Eu) Kremer Blue: Európio e (KB: Alq₃) Kremer Blue: Alq₃. Os valores são uma média das medidas feitas em seis dispositivos.

Amostras	PCE (%)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF
C153: KO	2,8±0,2 (Δ=-12,5%)	7,2±0,4 (Δ=-13,7%)	0,61 (Δ= 2,9%)	0,65 (Δ= -1,0%)
KO: Eu	2,9±0,2 (Δ= -5,0%)	8,1±0,4 (Δ= -6,8%)	0,59 (Δ= 2,9%)	0,61 (Δ= -1,0%)
KB: Eu	3,3±0,1 (Δ= -1,7%)	8,9±0,2 (Δ= -2,2%)	0,57 (Δ= -0,4%)	0,65 (Δ= 1,2%)
KB: Alq ₃	3,3±0,1 (Δ= 7,4%)	8,9±0,2 (Δ= -3,7%)	0,57 (Δ= 2,2%)	0,65 (Δ= 9,5%)

A Tabela 2-7 confirma a queda da densidade de corrente do dispositivo quando aplicado a camada LDS. Porém, o PCE da célula solar com a camada LDS de KB: Alq₃ apresentou um incremento de 7,4%, o qual pode estar relacionado principalmente pelo aumento relativo de 9,5% no FF, que é devido a um efeito combinado da variação de Jsc e Voc[23]. O FF provavelmente muda por que a camada LDS provoca uma alteração na energia solar que incide na camada ativa do dispositivo fotovoltaico, uma vez que esse fator influencia o valor do FF[38]. Uma possibilidade adicional é que alguma radiação UV não absorvida pela camada LDS, ao incidir na camada de ZnO do dispositivo, pode afetar suas propriedades, acarretando variações no comportamento do dispositivo. Sabe-se que a condutividade do ZnO aumenta após a exposição ao UV[39].

No entanto, o mais importante é notar que os dispositivos fotovoltaicos orgânicos precisarão de uma proteção contra os raios UV para aplicações comerciais ao ar livre. Estudos anteriores indicam que o uso de filtros UV comerciais aplicados em OPVs proporcionam uma queda de aproximadamente 20% no PCE do dispositivo devido ao aumento da reflexão da radiação incidente[25, 40]. Portanto, mesmo que a aplicação da camada LDS leve a uma queda no PCE do dispositivo, como observado em alguns casos neste capítulo, esta queda é muito menor do que os 20% esperado quando se utiliza um filtro UV comercial.

A Figura 2-12 mostra a evolução dos parâmetros de desempenho quando testados em irradiação de luz usando o espectro AM1.5G e conforme o protocolo ISOS-L-2. Todos os dispositivos mostraram uma deterioração inicial rápida, como é de se esperar em dispositivos não encapsulados, e a degradação do PCE e Jsc mostraram um comportamento parecido com um decaimento exponencial. Todos os dispositivos com a camada LDS mostraram uma melhoria no desempenho em relação ao dispositivo de referência. No entanto, o dispositivo com a camada LDS constituída pela mistura entre KB: Alq₃ mostra a melhor estabilidade relativa.

Figura 2-12: Acompanhamento das performances dos parâmetros elétricos do dispositivo fotovoltaico durante a incidência de luz (ISOS-L-2). (a) Eficiência de conversão do dispositivo (PCE), (b) densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), (c) fator de preenchimento (FF) e (d) Voltagem de circuito aberto (V_{oc}). Os dispositivos com a camada LDS mostraram uma melhor estabilidade comparado com o dispositivo referência.

O J_{sc} mostra um declínio para todos os dispositivos, com os dispositivos de referência um declínio mais rápido e o dispositivo com a camada LDS de KB: Alq₃ uma menor deterioração. Esta deterioração é típica de um dispositivo fotovoltaico orgânico. Ao aplicar uma camada LDS, os efeitos negativos da radiação UV (foto-oxidação) são limitados à medida que menos UV passa para a camada ativa, devido a absorção pela camada LDS. O V_{oc} permanece relativamente inalterado para todos os dispositivos durante as primeiras 70 horas e, em seguida, diminui rapidamente para todos os dispositivos, provavelmente indicando foto oxidação da camada ativa devido a uma alteração no nível HOMO no polímero[41].

A Tabela 2-8 mostra os valores de tempo que os dispositivos atingem o percentual de 80% e 50% da sua eficiência inicial ($T_{80\%}$ e $T_{50\%}$), respectivamente, com todos os dispositivos com valores muito similares para o $T_{80\%}$ (entre 1,5 e 4,7 horas) confirmando a rápida degradação inicial experimentada por todos os dispositivos. Importante observar que o dispositivo com a camada LDS KB: Alq₃ superou todos os outros dispositivos, com um valor médio de 70 horas para $T_{50\%}$, contra apenas 12 horas para o dispositivo de referência. Para essas misturas que fornecem os melhores resultados para estabilidade, as curvas de absorvância cobrem principalmente a região UV (ver Figura 2-9), que mostra que o efeito benéfico das camadas LDS na estabilidade é principalmente devido à absorção eficiente dos fótons de alta energia da radiação solar.

Tabela 2-8: Fatores de degradação ($T_{80\%}$ e $T_{50\%}$) dos dispositivos sob irradiação do espectro AM1.5G e conforme os padrões experimentais (ISOS-L-2) para Coumarin153: Kremer Orange, Kremer Orange: Európio, Kremer Blue: Európio, Kremer Blue: Alq₃ e referência. Os dados são de uma média de dois dispositivos.

Amostras	$T_{80\%}$ (horas)	$T_{50\%}$ (horas)
Referência	1,6	11,8
C153/KO	1,5	12,4
KO/Eu	2,5	25,4
KB/Eu	2,1	37,6
KB/Alq ₃	4,7	69,1

Sabe-se que a incidência de radiação UV na presença de oxigênio atmosférico leva à foto oxidação da camada ativa do dispositivo, que pode atuar como armadilhas/centros de recombinação para os transportadores fotogerados[42]. Ao longo do tempo, a concentração desses defeitos aumenta, causando a deterioração dos parâmetros do dispositivo. Pode-se concluir que essas camadas com misturas de materiais LDS são capazes de melhorar o tempo de vida útil dos dispositivos, principalmente devido aos seus espectros de absorvância estendidos para menores comprimentos de onda, que reduzem os efeitos deletérios provocados pela absorção da radiação UV na camada ativa, além de provavelmente também protegerem a camada de ZnO[25].

Pode-se prever que melhores resultados deverão ser obtidos após um procedimento de otimização das propriedades ópticas das misturas de materiais LDS. A fim de melhorar as propriedades LDS das misturas visando a um aumento da eficiência do OPV, será principalmente necessário maximizar a PLQY dos filmes, através, por exemplo, de uma

otimização das concentrações dos componentes[43]. Por outro lado, para melhorar o parâmetro de cobertura de UV e, portanto, maximizar a propriedade de filtro UV das camadas LDS, será necessário um ajuste da densidade óptica dos filmes de materiais LDS[28].

2.5 Conclusão

Foi investigado o uso de misturas de materiais luminescentes para melhorar a eficiência e a estabilidade dos dispositivos fotovoltaicos de camada ativa P3HT: PC₆₁BM, levando em consideração o efeito de deslocamento da luminescência para menores energias (LDS). As propriedades das misturas foram avaliadas por suas figuras de mérito obtidas a partir de medidas de parâmetros relevantes para o efeito LDS, tais como sobreposição radiativa, absorção parasítica, combinação espectral de emissão, rendimento quântico de fotoluminescência e correspondência espectral de absorção. Uma figura de mérito adicional, chamado aqui de cobertura UV, foi avaliada para medir a adequação da camada LDS como um filtro UV para os dispositivos fotovoltaicos orgânicos. As misturas de materiais LDS apresentam figuras de mérito superiores em comparação com camadas de materiais LDS individuais, indicando que seu desempenho em OPVs deveria ser superior. Quando aplicado no dispositivo OPV, observou-se apenas uma alteração moderada no desempenho da OPV. No entanto, a aplicação de filtros UV comerciais podem levar a uma queda de aproximadamente 20% no desempenho dos dispositivos e, portanto, as misturas de materiais LDS podem substituir filtros UV comerciais com menores perdas. Mais significativamente, as misturas de materiais LDS mostraram um efeito substancial na durabilidade do OPV, demonstrando até 600% de melhoria no tempo de durabilidade. O aumento da estabilidade se pode estar relacionado a uma maior absorção de radiação UV pela camada LDS, levando a uma diminuição da intensidade da radiação UV no dispositivo e, portanto, à menor foto oxidação tanto da camada ativa como da camada de ZnO. Este estudo indica que, ao ajustar os espectros ópticos dos filmes LDS, podem ser obtidos melhores valores para as figuras de mérito, o que poderia resultar em melhorias ainda mais relevantes na eficiência e na vida útil dos dispositivos fotovoltaico orgânicos.

3 OTIMIZAÇÃO DAS CAMADAS LDS

3.1 Introdução

No capítulo 2, ficou evidente que as misturas de materiais LDS provocam um aumento na estabilidade dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos, porém, não houve uma melhoria significativa em sua eficiência. Neste capítulo, os esforços se concentraram na otimização das propriedades ópticas das camadas LDS visando o aumento na eficiência das OPVs. O primeiro passo para a otimização foi um estudo para obtenção do índice de aproveitamento da camada LDS na matriz polimérica de PMMA, com os dados já mostrados no capítulo 2, com auxílio de simulações realizadas utilizando o software Excel 2013 e a equação descrita por Rothmund[44]. Em seguida, procedeu-se a um estudo sobre a influência da concentração de PMMA (dissolvido em diclorobenzeno) e da técnica de deposição no valor da PLQY da camada LDS. O intuito foi o de estudar misturas de materiais LDS com diferentes concentrações, para se obter o melhor compromisso entre a intensidade do espectro de absorbância e o valor de PLQY da camada LDS. Observou-se que as camadas LDS com o máximo de absorbância entre 0,7 e 1,2, e com valores otimizados de PLQY, acarretam no maior incremento da densidade de corrente produzida pelo dispositivo.

3.2 Fundamentação Teórica

A influência de uma camada LDS sobre a curva de EQE de um dispositivo fotovoltaico pode ser simulada através de modelos teóricos encontrados na literatura[44, 45]. Um desses modelos, que reproduz a curva de EQE de um dispositivo com camada LDS, é representado pela equação (3-2-1), sugerida por Rothmund[44].

$$EQE_{LDS}(\text{simulação}) = EQE(\text{ref}) * T + n_A * (1-T) * ESM * PLQY \quad (3-2-1)$$

onde EQE(ref) é a curva de EQE de referência da OPV, T é o espectro de transmitância da camada LDS, (1-T) é o espectro de absorção da camada LDS, ESM e PLQY são figuras de mérito, e n_A é o fator de aproveitamento da camada LDS. Com exceção do valor de n, todos os outros parâmetros da equação foram mensurados. Assim, é possível ajustar a curva de EQE

experimental, obtida da OPV com a camada LDS, com a curva teórica obtida da simulação usando o valor de n como parâmetro de ajuste.

Com a equação (3-2-1) é possível simular as curvas de EQE de diferentes dispositivos fotovoltaicos após a aplicação de uma camada LDS. Para produzir essa simulação é necessário simplesmente conhecer fatores individuais do dispositivo fotovoltaico e da camada LDS. Para simular uma curva de EQE de um dispositivo qualquer com uma camada LDS é preciso conhecer a EQE da célula que será utilizada (EQE (ref)), a transmitância (T) do material luminescente que será aplicado como camada LDS, as figuras de mérito ESM e PLQY, e o fator de aproveitamento (n_A), o qual está relacionado ao quanto da radiação emitida pela camada LDS chega efetivamente na camada ativa do dispositivo fotovoltaico. O significado desse fator fica mais claro a partir da visualização da Figura 1-3: não é toda luz emitida pela camada LDS que efetivamente é aproveitada pela camada ativa da célula solar.

Além disso, com o auxílio da simulação, é possível estimar os valores otimizados para intensidade do espectro de absorbância da camada LDS, e estimar o valor mínimo de PLQY e ESM para proporcionar um aumento na intensidade de EQE do dispositivo fotovoltaico, de maneira a verificar se o material luminescente escolhido para ser aplicado sobre uma determinada célula solar realmente pode gerar um efeito benéfico para a densidade de corrente foto-gerada.

3.3 Materiais e Métodos

O passo inicial para a otimização foi reproduzir as curvas de EQE medidas no capítulo 2, a partir de simulações baseadas na equação (3-2-1) descrita por Rothmund [44], com objetivo de conhecer o fator de aproveitamento das misturas de materiais LDS dispersos na matriz polimérica de PMMA. A simulação depende dos espectros de absorbância e fotoluminescência do material que será utilizado como camada LDS, do valor de PLQY da camada LDS, do valor de ESM, e da curva de EQE da célula de referência sobre a qual será aplicada a camada LDS, que neste trabalho foi a célula solar de camada ativa de P3HT:PCBM. Todos esses dados foram medidos experimentalmente, assim, foi possível simular as curvas EQE_{LDS} do dispositivo fotovoltaico com a camada LDS baseado na equação de Rothmund[44]. Com as simulações, percebe-se que, ao variar a intensidade do espectro de absorbância dos materiais LDS e o valor de sua PLQY, seria possível aumentar de maneira significativa a densidade de corrente do dispositivo pela aplicação da camada LDS. No

entanto, existe um compromisso entre esses valores que resulta no aumento da corrente foto-gerada. Por exemplo, camadas LDS com alto valor de PLQY, mas com baixa absorvância, não produzirão efeitos significativos sobre a densidade de corrente fornecida pela célula solar. Da mesma maneira, uma absorvância muito alta pode levar a um efeito “filtro”, diminuindo a foto-corrente. Assim, por essa simulação obteve-se que, para extrair o maior proveito da camada LDS, o seu valor de PLQY deveria ser o maior possível, tendo o máximo de absorvância entre 0,7 e 1,2. O trabalho experimental foi então iniciado por uma investigação preliminar sobre a influência da variação de concentração da matriz polimérica de PMMA no valor de PLQY dos materiais LDS dispersos na matriz. A matriz polimérica de PMMA foi obtida dissolvendo o pó de PMMA no solvente diclorobenzeno. Três concentrações foram analisadas: 4%, 1% e 0,25%, em relação à massa de PMMA em diclorobenzeno. Essas três concentrações servirão como matriz polimérica inerte para os materiais fotoluminescentes na forma de película. O material fotoluminescente escolhido para este estudo foi o tris – (8-hidroxiquinolina) alumínio (Alq_3). As soluções de Alq_3 em PMMA foram separadas em duas concentrações, de (0,1 e 1) mg/mL, em solução de PMMA. As soluções foram colocadas sob agitação magnética na placa aquecedora a 50°C por um dia, para homogeneização da solução. A deposição das soluções sobre o substrato de quartzo foi produzida por duas técnicas de deposição, gotejamento “casting” e “spin – coating”. A Tabela 3-1 contém as características das amostras produzidas.

Tabela 3-1: Amostras analisadas para estudo de otimização.

PMMA	Técnica de Deposição	Quantidade de solução (μ L)	Alq_3 em PMMA (mg/mL)
4,00%	Casting	50	1,0
4,00%	Casting	50 + 50	1,0
4,00%	Spin-coating (2000rpm - 30s)	50	1,0
4,00%	Casting	50	0,1
1,00%	Casting	50	1,0
0,25%	Casting	50	1,0

As amostras da Tabela 3-1 foram caracterizadas para obter o espectro de absorvância e o valor de eficiência de fotoluminescência. Para absorvância usou-se uma fonte DT-Mini-2-GS e o detector o USB2000+ ambos da Ocean Optics® e para a eficiência de

fotoluminescência um LASER da Coherent® com emissão em 375 nm, uma esfera integradora da Labsphere® e como detector o USB2000+ da Ocean Optics®.

Os materiais LDS empregados nesta etapa do trabalho são mostrados na Tabela 3-2. As soluções foram produzidas dispersando os materiais na solução de PMMA de 1%, sendo que as concentrações das soluções foram inicialmente de 1 mg/mL em PMMA 1%. As mesmas foram colocadas em agitação magnética em uma placa aquecedora a 50 °C por um dia.

Substratos de quartzo foram usados para o estudo das camadas de materiais LDS, devido à sua janela óptica para região de 300 nm até 900 nm. A limpeza do substrato foi feita pela imersão do mesmo em clorofórmio por 10 minutos no ultrassom, e secagem com fluxo de ar comprimido.

A técnica de deposição utilizada na produção das camadas LDS foi a de “casting”, gotejando inicialmente 50 µL seguido de um tratamento térmico a 60 °C por 30 minutos, para evaporar eventuais resíduos de solvente. As amostras foram caracterizadas opticamente para obter seus espectros de absorvância e fotoluminescência e o valor de eficiência de fotoluminescência (PLQY).

Tabela 3-2: Materiais disponíveis para o estudo de otimização.

Identificação	Corante	Empresa Fornecedora	Peso molecular (g/mol)
C153	Coumarin 153	Sigma Aldrich	309,28
C7	Coumarin 7	Sigma Aldrich	146,14
DCM	DCM	Sigma Aldrich	303,36
KB	Kremer Blue	Kremer Pigmente	Sem informação
Alq₃	Alq ₃	Sigma Aldrich	459,43
KG	Kremer Green	Kremer Pigmente	Sem informação
KO	Kremer Orange	Kremer Pigmente	Sem informação
LR	Lumogen F (Red)	Lumogen	Sem informação
LO	Lumogen F (Orange)	Lumogen	Sem informação
Eu	Complexo de Európio	Sigma Aldrich	1001,91

Os materiais LDS selecionados para a utilização nas misturas tiveram a finalidade de aumentar a eficiência de dispositivos fotovoltaicos cuja camada ativa é de P3HT: PCBM. Esses materiais (C153, C7, KB, Alq₃ e Eu) foram escolhidos pelos seus espectros de

absorbância terem máximo abaixo dos 450 nm e o espectro de fotoluminescência estarem dentro da região da EQE da célula solar. Para esses materiais foi feito um estudo variando as concentrações das suas soluções para otimizar o valor da eficiência de fotoluminescência em forma de filme, mantendo o máximo da intensidade relativa do espectro de absorbância entre 0,7 e 1,2. Com o valor de PLQY otimizado, as amostras seguiram para um teste de estabilidade, sendo expostas à irradiação solar por 4 horas entre os horários das 10:00h e 14:00h em um dia sem nuvens. Nestes testes foram medidos os espectros de absorbância dos filmes antes e depois da irradiação solar.

Os materiais com melhor desempenho nos valores de PLQY e na estabilidade sob irradiação solar foram misturados. As misturas passaram por um processo de otimização de PLQY variando suas concentrações e a quantidade de material depositado, mantendo o máximo da intensidade relativa do espectro de absorbância entre 0,7 e 1,2.

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos foram preparados em lâminas de vidro com uma camada de óxido de estanho e índio (ITO) com uma resistividade de superfície de $20 \Omega/\text{cm}^2$. Os substratos foram limpos usando água deionizada, acetona, e álcool isopropílico (IPA), 5 minutos cada em ultrassom e secos com fluxo de ar comprimido e, em seguida, foram colocados sob iluminação de uma lâmpada de UV (com máximo em 310 nm) em atmosfera ambiente por 15 minutos, com intuito de melhorar sua molhabilidade. A camada condutora de poli (3,4-etilenodioxítiofeno) – poli (estirenosulfonato) (PEDOT: PSS) foi depositada pela técnica de “spin coating” (em ar) com o substrato a uma velocidade de rotação de 4500 rpm por 30 s, sendo em seguida feito um tratamento térmico de 1 hora a 150°C na placa aquecedora para remoção de eventuais resíduos de solvente. Os dispositivos foram fabricados em atmosfera ambiente. A solução da camada ativa de P3HT: PC₆₁BM, na proporção de 17: 13 em massa, foi dissolvida em clorobenzeno resultando na concentração de 30 mg/ml. A solução da camada ativa foi deixada em agitação por 24 h na placa aquecedora a 60°C para ficar homogênea. A camada ativa foi depositada pela técnica de “spin coating” com o substrato a uma velocidade de rotação de 1500 rpm por 60 s. Em seguida foi realizado um tratamento térmico a 150°C por 30 minutos em atmosfera ambiente. O eletrodo de Alumínio (Al) foi depositado pela técnica de evaporação térmica resultando em uma espessura de 150 nm. Todos os materiais foram adquiridos da empresa Sigma Aldrich®. A Figura 3-1 ilustra os dispositivos produzidos nesta sessão.

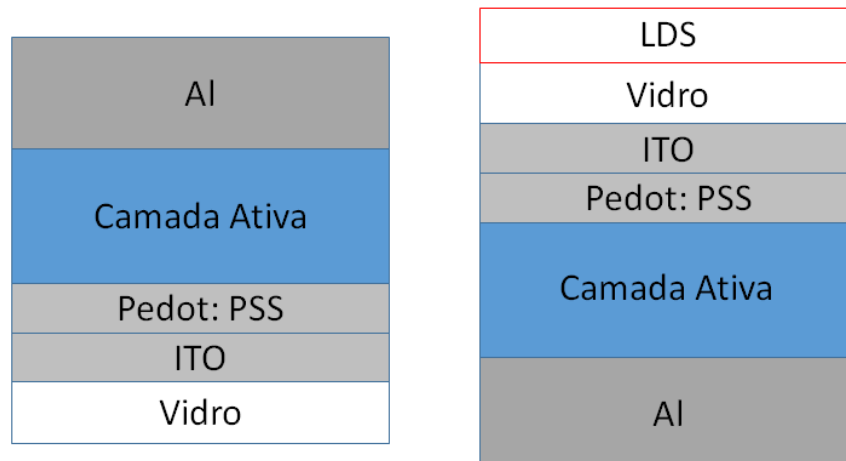


Figura 3-1: Ilustra os dispositivos fotovoltaicos utilizados nesta sessão (a) sem a camada LDS e (b) com a camada LDS.

Os dispositivos foram testados usando um simulador solar de baixo custo da empresa ABET Technologies® com uma intensidade luminosa de 100 mW/cm^2 conforme o padrão AM1.5G. A fim de garantir a consistência dos resultados obtidos, apenas os dispositivos com um desvio padrão dentro de 10% do valor médio foram utilizados no experimento. Os dispositivos foram caracterizados eletricamente antes e depois da deposição da camada LDS, e analisou-se a diferença na densidade de corrente produzida pela célula.

3.4 Resultados e Discussões

O primeiro resultado obtido foi o fator de aproveitamento (n_A) da camada LDS. Para encontrar esse valor foram realizadas simulações baseadas na equação (3-2-1) descrita por Rothmund[44].

Foram usados os espectros de absorvância, fotoluminescência e o valor de PLQY para duas misturas de materiais LDS, além da curva de EQE do dispositivo de referência, exibidas na sessão 2.4. A Figura 3-2 mostra a comparação das curvas de EQE para OPV de referência sem e com a camada LDS medido experimentalmente, e a simulação do dispositivo com a camada LDS.

Figura 3-2: Curvas de EQE de (preto) OPV sem LDS, (vermelho) OPV com LDS experimental e (azul) OPV com LDS simulado, para duas diferentes misturas de materiais LDS.

Como visto na Figura 3-2, as simulações que tiveram os resultados mais compatíveis com os resultados experimentais foram as simulações com n_A tendo valores entre 0,5 a 0,7; assim, foi possível verificar que o fator de aproveitamento de luz emitida por esse tipo de camada LDS fica em torno de 50 a 70%. Porém, com a liberdade de realizar algumas alterações nos parâmetros, tais como supor que o espectro de absorbância tenha intensidade maior que a intensidade medida, e variar o valor da PLQY, foi possível estimar valores otimizados que poderiam realmente provocar um aumento significativo para a densidade de corrente produzida pelo dispositivo fotovoltaico orgânico de camada ativa de P3HT: PCBM, algo não obtido com o trabalho desenvolvido no capítulo 2. Baseado nessa perspectiva, os esforços se concentraram em obter o maior valor de PLQY dos filmes e que esses tivessem o máximo de intensidade relativa de absorbância entre 0,7 e 1,2.

A primeira análise realizada foi estudar a influência da concentração da matriz polimérica na qual eram dispersos os materiais fotoluminescentes, da concentração de material LDS disperso, das técnicas de produção das camadas LDS e da quantidade de material LDS depositado, sobre o valor da PLQY. As amostras estudadas e os resultados dos valores de PLQY para cada amostra são mostrados na Tabela 3-3.

Tabela 3-3: Medidas de PLQY para diferentes concentrações de PMMA e Alq₃, e diferentes técnicas de deposições.

PMMA	Técnica de Deposição	Quantidade de solução (μL)	Alq ₃ em PMMA (mg/mL)	PLQY (%) (exc. 405nm)
4,00%	Casting	50	1,0	21,0 ± 2,1
4,00%	Casting	50 + 50	1,0	19,1 ± 1,9
4,00%	Spin-coating (2000rpm - 30s)	50	1,0	10,2 ± 1,0
4,00%	Casting	50	0,1	16,2 ± 1,6
1,00%	Casting	50	1,0	30,0 ± 3,0
0,25%	Casting	50	1,0	18,1 ± 1,8

A Tabela 3-3 mostra que a variação da concentração da matriz polimérica de PMMA influencia no valor de PLQY dos materiais. Com relação às três concentrações testadas, a que obteve o maior valor de PLQY foi a concentração de PMMA contendo 1% de massa em clorobenzeno. Também foi observada uma dependência da PLQY com a técnica de deposição e a concentração do material luminescente. Os espectros de absorbância para todas as amostras da Tabela 3-3 são mostrados na Figura 3-3.

Figura 3-3: Espectros de absorbância das amostras da Tabela 3-3.

A Figura 3-3 mostra que a utilização da técnica de “spin-coating” com essas condições de deposição faz com que as amostras fiquem com uma absorvância muito baixa, prejudicando uma eventual aplicação como camada LDS. Esse dado pode explicar os resultados do capítulo 2, onde todas as camadas LDS foram produzidas pela técnica de “spin-coating” nas condições explicitadas na Tabela 3-3; logo, com uma baixa intensidade de absorvância. Outro fato é que a concentração baixa de material luminescente também gera uma absorvância baixa.

Com base nas informações obtidas na Tabela 3-3 e Figura 3-3, foram escolhidas a concentração de 1% para a matriz polimérica de PMMA e a técnica de deposição por “casting” para os desenvolvimentos posteriores. Na sequência, foram preparadas amostras de todos os materiais LDS contidos na Tabela 3-2, obtendo-se seus espectros de absorvância e fotoluminescência. Esses espectros foram organizados juntamente com a curva de EQE do dispositivo fotovoltaico orgânico de referência, como mostrado na Figura 3-4.

Figura 3-4: (a) espectros de absorvância dos materiais LDS obtidos por “casting” e curva de EQE do dispositivo (tracejado) e (b) espectros da fotoluminescência dos materiais LDS e curva de EQE do dispositivo (tracejado).

A Figura 3-4 foi fundamental para a escolha dos materiais fotoluminescentes que poderiam ser utilizados como camada LDS no dispositivo fotovoltaico em questão, pois o material deve absorver fora da curva da EQE (Figura 3-4(a)) e emitir dentro da região do EQE (Figura 3-4(b)). Então os materiais fotoluminescentes foram selecionados pelo máximo de seus espectros de absorvância, os quais deveriam estar abaixo dos 450 nm de maneira a não provocarem um efeito “sombra” ou “filtro” sobre a EQE do dispositivo em que seriam aplicados. Os materiais fotoluminescentes que foram selecionados com objetivo de otimização, são os mostrados na Tabela 3-4.

Tabela 3-4: Materiais fotoluminescentes selecionados para o processo de otimização.

Identificação	Corante	Empresa Fornecedora	Peso molecular (g/mol)
C153	Coumarin 153	Sigma Aldrich	309,28
C7	Coumarin 7	Sigma Aldrich	146,14
KB	Kremer Blue	Kremer Pigmente	Sem informação
Alq₃	Alq ₃	Sigma Aldrich	459,43
Eu	Europium	Sigma Aldrich	1001,91

A Tabela 3-4 mostra os materiais que possuem o máximo do seu espectro de absorvância abaixo de 450 nm. Com intuito de ter uma visão mais clara das características ópticas dos materiais LDS selecionados, os espectros de absorvância e fotoluminescência e a curva de EQE do dispositivo são mostrados na Figura 3-5.

Figura 3-5: (a) Espectros de absorvância dos materiais LDS selecionados e EQE do dispositivo e (b) Espectros de fotoluminescência dos materiais LDS e EQE do dispositivo.

Os materiais LDS selecionados passaram por um processo de otimização com objetivo de obter o maior valor de PLQY, mantendo o máximo de intensidade relativa dos espectros de absorvância entre 0,7 e 1,2. Os melhores resultados obtidos, para cada material luminescente, foram organizados na Tabela 3-5.

Tabela 3-5: Valores otimizados das PLQY para cada material LDS.

Amostras	Concentração (mg/mL)	Volume do casting	PLQY (%) \pm PLQY*0.1
----------	----------------------	-------------------	-------------------------

	em PMMA 1%	(μL)	
C153	0,5	30	37,4 \pm 3,8
C7	0,5	30	20,2 \pm 2,0
KB	0,5	40	9,2 \pm 0,9
Alq₃	1,0	100	21,2 \pm 2,1
Eu	1,0	40	55,5 \pm 5,6

A Tabela 3-5 mostra que, após a otimização, as camadas de C153 e Eu tiveram os melhores resultados de valor de PLQY (37,4 e 55,5%), respectivamente. As camadas de C7 e Alq₃ tiveram valores próximos de 20%, e o pior resultado foi para o KB, com somente 9,2% de PLQY.

Foi realizado então um teste de estabilidade em todas as amostras da Tabela 3-5, com a finalidade de analisar o processo de degradação fotoinduzida desses materiais. As amostras foram colocadas sob irradiação solar por um período de 4 horas entre as (10:00h e 14:00h) e foram comparados os espectros de absorvância antes e depois da irradiação, como mostrado na Figura 3-6.

Figura 3-6: Comparação dos espectros de absorbância das amostras da Tabela 3-5 antes e depois das 4 horas de irradiação solar.

Ao analisar a Figura 3-6, é possível concluir que a camada com o espectro de absorbância mais estável é a KB, seguido da amostra com C7. Porém, essas amostras foram as que tiveram menores valores de PLQY. Esses resultados explicam, com maior clareza, o porquê das misturas que continham Kremer Blue (KB) tiveram os melhores resultados de estabilidade sobre os dispositivos fotovoltaicos orgânicos, conforme discutido no Capítulo 2. Já as camadas que tiveram maiores valores de PLQY foram as que sofreram maior degradação, caso dos materiais C153 e Eu. O espectro de absorbância da amostra de Alq₃ sofreu uma variação intermediária quando comparado com as outras amostras.

Com objetivo de produzir camadas LDS que consigam aumentar simultaneamente a estabilidade e a eficiência da OPV, foram produzidas três amostras de misturas desses materiais, tais como: KB: C153, KB: Eu e KB: C7. As misturas KB: C153 e KB: Eu foram escolhidas, pois os materiais C153 e Eu tiveram os melhores valores de PLQY, e o KB

apresentou a melhor estabilidade. Já com a mistura KB: C7, o intuito foi o de analisar se a mistura deles ainda continuava estável e se tinha um aumento no valor de PLQY, pois foi observado no capítulo 2 que as misturas obtiveram maiores valores de PLQY quando comparado com os materiais luminescentes individualmente. Foram variados os parâmetros de deposição e a concentração dos materiais compondo as misturas, com intuito de obter o melhor valor de PLQY, mantendo novamente o máximo de absorbância entre 0,7 e 1,2. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 3-6.

Tabela 3-6: Parâmetros das misturas de materiais LDS.

Amostras	Concentração (mg:mg/mL) em PMMA 1%	Volume do casting (μL)	PLQY (%)
KB: C153	0,5:0,5	50	2,3 \pm 0,2
KB: C7	0,5:0,5	50	4,7 \pm 0,4
KB: Eu	0,5:1,0	50	8,1 \pm 0,8
KB: C153	0,5:0,5	30	4,1 \pm 0,4
KB: C7	0,5:0,5	30	7,2 \pm 0,7
KB: Eu	0,5:1,0	30	9,5 \pm 1,0
KB: C153	0,25:0,25	50	11,0 \pm 1,1
KB: C7	0,25:0,25	50	8,0 \pm 0,8
KB: Eu	0,25:0,5	50	16,6 \pm 1,7
KB: C153	0,25:0,25	30	22,6 \pm 2,3
KB: C7	0,25:0,25	30	8,7 \pm 0,9
KB: Eu	0,25:0,5	30	20,2 \pm 2,0
KB: C153	0,17:0,17	50	88,0 \pm 8,8
KB: C7	0,17:0,17	50	38,8 \pm 3,9
KB: Eu	0,17:0,33	50	45,2 \pm 4,5

Os resultados da Tabela 3-6 reafirmam a tendência de aumento no valor de PLQY para as misturas de materiais fotoluminescentes. Com a otimização das misturas foram obtidos valores de eficiência de fotoluminescência de 88,0%, 38,8% e 45,5% para as misturas KB: C153, KB: C7 e KB: Eu, respectivamente. O aumento do valor de PLQY para as amostras das misturas KB: C153 e KB: C7 pode estar relacionado com dois efeitos: (i) diminuição da concentração dos materiais luminescentes no filme, o que poderia diminuir a

reabsorção da camada e aumentar a intensidade de PL; e (ii) processos de transferência de energia entre os materiais que foram misturados, já que o espectro de fotoluminescência do KB se sobrepõe aos espectros de absorbância dos materiais C153 e C7, e esse é o pré-requisito básico para transferência de energia entre os compostos[46]. Isso não ocorre com a mistura dos KB: Eu, o que geraria o menor valor de PLQY quando comparado com o Eu isolado.

Após a otimização, foi realizado o mesmo teste de estabilidade em todas as amostras das misturas de materiais, com a finalidade de analisar o processo de degradação fotoinduzida dessas misturas. As amostras foram colocadas sob irradiação solar por um período de 4 horas entre as (10:00h e 14:00h) e foram comparados os espectros de absorbância antes e depois da irradiação; os resultados são mostrados na Figura 3-7.

Figura 3-7: Comparação dos espectros de absorbância das misturas de materiais LDS antes (preto) e depois (vermelho) das 4 horas de irradiação solar.

Ao analisar os resultados da Figura 3-7, é possível ver que a amostra que possui o espectro de absorbância mais estável é a mistura dos materiais que individualmente já eram mais estáveis (KB com C7), porém esta é a mistura que apresentou o menor valor de PLQY mesmo tendo aumentado quando comparado com os materiais individualmente, com é visto

na Tabela 3-6. A mistura que apresentou o melhor valor de PLQY foi a KB: C153, mostrado na Tabela 3-6, e a estabilidade do espectro de absorbância dessa mistura sob irradiação solar é boa, pois apresentou uma queda no espectro de absorbância de cerca de 40-50% da intensidade inicial. A mistura entre KB: Eu apresentou o valor de PLQY 50% menor que o da mistura KB: C153, e seu espectro de absorbância foi o mais sensível à incidência luminosa dentre as misturas testadas. Então a mistura que será utilizada sobre o dispositivo fotovoltaico orgânico, visando a melhoria na densidade de corrente, será a KB: C153, pelo alto valor de PLQY e pelo espectro de absorbância não ser tão sensível à influência da radiação solar.

Com os valores conhecidos de PLQY, os espectros de absorbância e fotoluminescência, a EQE do dispositivo de referência no qual a camada LDS será aplicada e usando um determinado valor para o fator de aproveitamento da emissão da camada LDS, é possível simular a curva de EQE do dispositivo com a camada de material LDS. Então foi realizado a simulação para duas camadas LDS: com o material KB, que apresentou o pior resultado de PLQY; e com a mistura KB: C153, a qual apresentou o melhor valor para o PLQY. Para o fator de aproveitamento foi usado o valor de 0,65, extraído das simulações anteriores. Os resultados obtidos através da simulação são mostrados na Figura 3-8.

Figura 3-8: Diferença entre as curvas de EQE de um dispositivo referência e a simulação com uma camada LDS: (a) camada LDS com material KB e (b) camada LDS com a mistura KB: C153.

Ao analisar a Figura 3-8 é possível obter uma estimativa de ganho ou perda da densidade de corrente elétrica do dispositivo, uma vez que a integral da curva de EQE fornece a densidade de corrente. Então foram calculadas as integrais das curvas de EQE das amostras referências e das EQE provenientes das simulações considerando a deposição das camadas LDS, calculou-se a diferença dos valores obtidos pela integração da curva de EQE simulado com a camada LDS e da integração da EQE da amostra referência sem a camada LDS, e o

resultado foi dividido pelo valor obtido pela integração da EQE da amostra referência sem a camada LDS, para encontrar a variação, em porcentagem, da densidade de corrente baseado no modelo de Rothemund [44]. As variações das densidades de corrente para os dispositivos com camadas LDS obtidos com a simulação são mostradas na Tabela 3-7.

Tabela 3-7: Variação da densidade de corrente pela simulação.

Amostra	(Jsc (com LDS) - Jsc (sem LDS))/ Jsc (sem LDS) (%)
KB – Simulado	($\Delta = -21,7 \pm 2,2$)
KB: C153 – Simulado	($\Delta = 17,6 \pm 1,8$)

A Tabela 3-7 mostra que, pela simulação, a camada LDS com o material KB provoca uma queda de aproximadamente 22% na densidade de corrente do dispositivo fotovoltaico orgânico. Essa queda é explicada por dois fatores: uma parte do espectro de absorção coincide com a curva de EQE do dispositivo; e pelo baixo valor de PLQY desse material.

Por outro lado, a simulação mostrou que camada LDS formada pela mistura KB: C153 poderia provocar um aumento de aproximadamente 18% na densidade de corrente do dispositivo de camada ativa de P3HT: PCBM. Tal resultado bastante expressivo está relacionado com o alto valor de PLQY obtido para essa mistura.

Com intuito de confirmar os resultados simulados, foram produzidos OPVs de P3HT: PCBM e realizadas as caracterizações elétricas usando um simulador solar com uma intensidade luminosa de 100 mW/cm² conforme o padrão AM1.5G. As medidas foram realizadas sobre os dispositivos antes e depois das deposições das camadas LDS, e as camadas foram aquelas usadas anteriormente nas simulações, ou seja, o KB isolado e a mistura KB: C153. Os resultados obtidos pela caracterização elétrica para as duas camadas LDS são mostrados na Figura 3-9, representando o valor médio de 12 dispositivos testados.

Figura 3-9: Caracterização elétrica dos OPVs antes e depois das deposições das camadas LDS, (Esquerdo) KB e (Direito) mistura KB: C153.

Observa-se na Figura 3-9 que a camada LDS proporciona uma mudança na voltagem de circuito aberto, equivalente aos resultados mostrados no capítulo 2. Dados da literatura mostram que, além de alterações moleculares e de morfologia da camada ativa, uma mudança na intensidade luminosa também pode provocar uma alteração no valor de Voc do dispositivo [47-49]. O interesse aqui, entretanto, é pelo aumento de densidade de corrente foto gerada. Com base na Figura 3-9 foram calculadas as variações da densidade de corrente do dispositivo em porcentagem devido à aplicação da camada LDS. Os resultados estão contidos na Tabela 3-8.

Tabela 3-8: Variação da densidade de corrente medido experimentalmente.

Amostra	$(J_{sc}(\text{com LDS}) - J_{sc}(\text{sem LDS})) / J_{sc}(\text{sem LDS})$ (%)
KB – Experimental	$(\Delta = -20,8 \pm 2,1)$
KB: C153 – Experimental	$(\Delta = 19,8 \pm 2,0)$

A Tabela 3-8 mostra que, experimentalmente, a camada LDS com o material KB provocou uma queda de aproximadamente 21% na densidade de corrente do dispositivo fotovoltaico orgânico, o que concorda muito bem com a queda prevista pela simulação. A queda pode ser explicada primeiro por uma parte do espectro de absorção coincidir com a curva de EQE do dispositivo, e pelo baixo valor de PLQY desse material.

O outro resultado foi obtido com a utilização da camada LDS contendo a mistura KB: C153, a qual produziu um aumento de aproximadamente 20% na densidade de corrente do dispositivo. Novamente, esse resultado concorda muito bem com o previsto pela simulação, estando relacionado com o alto valor de PLQY dessa mistura.

Em suma, na Tabela 3-9 é feita a comparação entre os resultados previstos pelas simulações e os obtidos experimentalmente.

Tabela 3-9: Comparação entre os resultados previstos pela simulação e os obtidos experimentalmente.

Amostras	$(J_{sc}(\text{com LDS}) - J_{sc}(\text{sem LDS})) / J_{sc}(\text{sem LDS})$ (%)
KB - Simulado	$(\Delta = -21,7 \pm 2,2)$
KB - Experimental	$(\Delta = -20,8 \pm 2,1)$
KB: C153 - Simulado	$(\Delta = 17,6 \pm 1,8)$
KB: C153 - Experimental	$(\Delta = 19,8 \pm 2,0)$

A Tabela 3-9 mostra as variações percentuais na densidade de corrente de curto circuito previstas pela simulação foram bem condizentes com os resultados obtidos das medidas experimentais. Esse resultado é bastante relevante, pois pode-se realizar uma análise prévia da influência da camada LDS sobre o dispositivo fotovoltaico conhecendo simplesmente as características do material luminescente e do dispositivo individualmente, o que leva a uma economia de tempo e material. Para simular a influência da camada LDS sobre o dispositivo fotovoltaico é necessário conhecer o espectro de absorbância, fotoluminescência e o valor de PLQY do material a ser utilizado como camada LDS, e a EQE da célula solar.

O resultado medido experimentalmente foi bastante satisfatório, pois na literatura há poucos relatos de um aumento tão significativo na densidade de corrente de um dispositivo fotovoltaico orgânico devido à aplicação de uma camada LDS. O incremento de aproximadamente 20% na densidade de corrente.

3.5 Conclusão

O processo de otimização da camada LDS é de extrema importância para a obtenção dos resultados esperados, isto é, o uso de camadas LDS para o efeito LDS visando

ao aumento da eficiência, para serem utilizadas como filtros UV e prolongar o tempo de vida do dispositivo, ou ambos. Outro fator é que se desenvolveu um processo de simulação com previsões bastante coerentes com os dados experimentais, o que pode proporcionar um ganho em termos de tempo e materiais em investigações futuras desta natureza. Por fim, obteve-se um aumento de aproximadamente 20% na densidade de corrente dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos de P3HT: PCBM, o que é um resultado bastante relevante levando-se em conta a utilização deste recurso para a melhoria da eficiência de células solares.

4 ESTUDO DA DURABILIDADE DOS EFEITOS FILTRO E LDS COM O TEMPO

4.1 Introdução

Neste capítulo será realizado um estudo do comportamento da camada LDS ao longo do tempo com o objetivo de analisar a independência dos dois efeitos produzidos: o efeito filtro, que melhora a estabilidade dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos; e o efeito “luminescent down shifting” (LDS), que visa aumentar a corrente foto gerada da OPVs. Para esse estudo produziu-se uma camada LDS com a mistura de materiais luminescentes de melhores propriedades (KB/C153), como obtido no capítulo anterior, sobre um dispositivo fotovoltaico inorgânico a base de silício. Tal dispositivo é bastante estável, apresentando um tempo de vida bastante prolongado, de maneira que é possível garantir a sua invariância ao longo do processo de caracterização utilizado neste experimento, e que qualquer variação de corrente gerada é exclusivamente devida à influência da camada LDS. Assim, foi possível definir o intervalo de tempo durante o qual a camada LDS contribui para o aumento na densidade de corrente, e a influência do efeito de filtro UV.

4.2 Fundamentação teórica

Em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, a camada LDS pode atuar com dois efeitos benéficos: o efeito LDS, que pode proporcionar um aumento na densidade de corrente e conseqüentemente aumento na eficiência; e o efeito de filtro UV, absorvendo a radiação de maior energia (radiação mais danosa aos dispositivos orgânicos) e prolongando a vida útil do dispositivo[23-25, 50].

Como camada LDS, são utilizados diferentes tipos de materiais, como discutido no capítulo 1. Ao longo deste trabalho foram empregados materiais como camada LDS que são baseados em compostos orgânicos. Os testes realizados ao longo desta tese foram todos em temperatura e pressão atmosférica e umidade ambiente; logo, um material orgânico na presença de oxigênio, umidade e radiação, sofre um processo de fotodegradação[51, 52].

A fotodegradação de materiais orgânicos pode ser monitorada em função do tempo através das variações de suas propriedades óticas, em termos dos espectros de absorção e fotoluminescência. Normalmente, a fotoluminescência é mais sensível aos efeitos de degradação do que a absorção[53, 54].

4.3 Materiais e Métodos

A camada LDS utilizada neste experimento foi a mistura de materiais KB/C153, a qual apresentou os melhores resultados conforme já discutido no capítulo 3. O dispositivo fotovoltaico usado para o teste foi uma célula solar comercial a base de silício policristalino. A camada LDS foi depositada usando a técnica de “*casting*”, mantendo a proporção de 50 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$. O dispositivo tem uma área ativa de 9 cm^2 , logo, a quantidade depositada foi de 450 μL . A iluminação para o teste de caracterização elétrica foi um conjunto composto por um LED branco, com emissão em todo o espectro do visível, e uma lâmpada de emissão no UV com máximo em 365 nm. A análise foi feita, em temperatura, pressão e umidade ambientes, por um período de 1500 minutos com iluminação ininterrupta, durante o qual foram realizadas as caracterizações elétricas em pré-determinados intervalos de tempo.

4.4 Resultados e Discussões

A fonte de irradiação usada sobre o dispositivo, antes e depois da deposição da camada LDS, possui um espectro de emissão como mostrado na Figura 4-1, o qual simula a emissão solar.

Figura 4-1: Emissão da Lâmpada de UV e Conjunto de LEDs.

Com os valores de PLQY, os espectros de absorbância e fotoluminescência para a mistura dos materiais KB: C153 obtidos no capítulo 3, o EQE do dispositivo no qual a

camada LDS será aplicada (no caso, o dispositivo fotovoltaico comercial de silício policristalino), e usando um fator de aproveitamento da emissão da camada LDS de 0,65, foi realizada a simulação da curva de EQE do dispositivo com a camada de material LDS utilizando a equação (3-2-1). O resultado da simulação da curva de EQE do dispositivo com a camada LDS, e a curva de EQE de referência do dispositivo é mostrado na Figura 4-2.

Figura 4-2: (preto) Curva de EQE do dispositivo fotovoltaico de silício sem a camada LDS e (vermelho) curva de EQE simulada com a camada LDS.

A Figura 4-2 mostra que há uma região na curva de EQE em que a camada LDS gera um acréscimo, e em outra há um decréscimo. É importante lembrar que não necessariamente essa camada LDS possui condições ideais para ser aplicada em células solares de silício, pois, como já alertado anteriormente, é necessário realizar um estudo para encontrar a camada LDS ideal para cada dispositivo fotovoltaico. Porém, o objetivo é observar a variação da influência da camada LDS ao longo do tempo e, para desconsiderar efeitos devido ao dispositivo, foi utilizado essa célula de silício por ter alta estabilidade.

Ao analisar a Figura 4-2 é possível estimar o ganho ou a perda da densidade de corrente elétrica do dispositivo, uma vez que a integral da curva de EQE fornece a densidade de corrente. Então foi realizada a integral das curvas de EQE para as amostras referência e com a camada LDS (simulado), calculou-se a diferença do valor obtido com e sem a camada LDS, e o resultado foi dividido pelo valor obtido para o dispositivo sem a camada LDS, para encontrar a porcentagem da variação da densidade de corrente. As variações das densidades de corrente para os dispositivos com camadas LDS obtidas a partir da simulação são mostradas na Tabela 4-1. O valor da variação da densidade de corrente obtido

experimentalmente antes e depois da aplicação da camada LDS da mistura dos materiais KB: C153, também é mostrado na Tabela 4-1.

Tabela 4-1: Comparação entre os resultados previstos pela simulação e os obtidos experimentalmente utilizando um dispositivo fotovoltaico de silício policristalino.

Amostras	$(J_{sc} \text{ (com LDS)} - J_{sc} \text{ (sem LDS)}) / J_{sc} \text{ (sem LDS)}$ (%)
KB: C153 - Célula de silício – Simulado	$(\Delta = 0,9 \pm 0,1)$
KB: C153 - Célula de silício – Experimental	$(\Delta = 0,8 \pm 0,1)$

Os dados da Tabela 4-1 mostram novamente que o modelo teórico empregado é bastante eficaz na previsão dos resultados experimentais.

A caracterização elétrica do dispositivo foi feita inicialmente sem a deposição da camada LDS, a qual confirmou a estabilidade do dispositivo com valores de corrente de curto circuito (I_{sc}) no valor de 5,99 mA, medidas feitas por um período de 1500 min. sob iluminação ininterrupta. Assim, foi depositado a camada LDS e posto o conjunto sob a irradiação do espectro da Figura 4-1, e de tempos em tempos realizou-se a caracterização elétrica para averiguar o valor da I_{sc} do dispositivo após a deposição da camada LDS.

As variações ao longo de tempo da corrente de curto circuito do dispositivo fotovoltaico de silício, com e sem a camada LDS, são mostradas na Figura 4-3.

Figura 4-3: Medida da corrente de curto circuito para a célula solar de silício policristalino sem (bola vermelha) e com (quadrado preto) a camada LDS em função do tempo de irradiação.

A Figura 4-3 mostra que o dispositivo fotovoltaico comercial de silício sem camada LDS é bastante estável; durante o tempo 1500 min. corrente de curto circuito não apresentou alteração. Após a deposição da camada LDS contendo a mistura dos materiais (KB: C153), é observado que a corrente de curto circuito desse dispositivo sofre algumas variações ao longo do tempo em que o mesmo foi exposto à radiação (a distribuição em comprimento de onda dessa radiação foi mostrada na Figura 4-1). No primeiro momento, a camada LDS provoca um aumento na I_{sc} , o qual deve estar relacionado com o efeito LDS, onde a camada absorve os fótons de maior energia que estão fora da curva de EQE do dispositivo e emite fótons de energia menor dentro da curva de EQE. Com o alto valor de PLQY desse material LDS, obtém-se o aumento na corrente foto-gerada. Em seguida, há uma queda na corrente de curto circuito ao longo dos primeiros 100 minutos de irradiação, entretanto o valor da corrente ainda fica superior quando comparado à corrente do dispositivo sem a camada LDS. Esta queda pode estar relacionada a uma diminuição no valor de PLQY da camada (diminuição inicial mais acentuada da intensidade de fotoluminescência produzida pela camada, sendo a absorbância menos afetada).

Entre os tempos de 100 e 300 min., a corrente de curto circuito volta a crescer, o que pode estar associado a uma degradação do material, diminuindo assim a intensidade do espectro de absorção, ao mesmo tempo em que o valor de PLQY é pouco alterado. Haveria aí uma diminuição do efeito “filtro” proporcionado pela camada LDS, enquanto mantendo o efeito “LDS”, fazendo com que o saldo resultante fosse positivo para a corrente de curto circuito.

Após os 300 minutos de irradiação, a corrente foto-gerada sofre uma queda acentuada, que pode estar relacionada com a perda progressiva das características tanto de LDS quanto de filtro da camada LDS. É possível averiguar que até aproximadamente 400 minutos, a camada LDS provoca um aumento na corrente de curto circuito, o que geraria um aumento da eficiência do dispositivo. Porém, após esse período, a I_{sc} fica abaixo do valor quando comparado com o dispositivo sem LDS. Com isso, pode-se concluir que o efeito LDS, usando essa mistura de materiais luminescentes sobre uma célula de silício comercial, é preponderante inicialmente, levando a um incremento na corrente elétrica gerada pelo dispositivo. No entanto, uma vez que os materiais LDS usados neste trabalho são materiais orgânicos, eles são passíveis aos efeitos de degradação fotoinduzida. A degradação desses materiais influencia diretamente seus espectros de fotoluminescência e absorção. A intensidade de PL decai mais rapidamente que a intensidade da absorbância durante o processo de degradação fotoinduzida de materiais orgânicos desta forma, o efeito filtro pode

perdurar por mais tempo que o efeito LDS[19, 53, 54]. Neste sentido, seria recomendado fazer uma encapsulação da camada LDS para postergar a sua degradação, proporcionando assim efeitos LDS e filtro mais duráveis.

4.5 Conclusão

Conclui-se que a camada LDS, com propriedades ópticas compatíveis com o dispositivo fotovoltaico em questão, pode proporcionar incremento na densidade de corrente da célula solar pelo efeito LDS. Sendo o dispositivo de natureza orgânica, além de poder aumentar a densidade de corrente, a camada LDS pode contribuir para o aumento de estabilidade do dispositivo pelo efeito filtro, pois a camada LDS, ao absorver radiação de maior energia, evita que os fótons mais energéticos da radiação solar cheguem à camada ativa do dispositivo, postergando sua degradação.

No entanto, quando o material da camada LDS é um composto orgânico, a mesma também sofre os efeitos de degradação, assim prejudicando suas propriedades de emissão e absorção. Foi visto que a degradação tem uma influência mais rápida no espectro de emissão da camada LDS, causando um prejuízo ao efeito LDS. A degradação afeta antes o espectro de emissão, e posteriormente o de absorção; consequentemente, o efeito LDS tem uma durabilidade menor que o efeito filtro, para os testes feitos em condições de temperatura, pressão e umidade ambientes.

Uma possível solução para o processo de degradação da camada LDS é realizar a encapsulação desta camada juntamente com o dispositivo, prolongando tanto o efeito LDS quanto o efeito filtro.

5 CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos ao longo desta tese é possível concluir que o uso de misturas de materiais luminescentes como camada LDS é bastante promissor para a melhoria das propriedades dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos. O uso de camada LDS sobre dispositivos fotovoltaicos orgânicos pode acarretar dois efeitos benéficos ao dispositivo: o efeito LDS, que proporciona um incremento na densidade de corrente foto gerada; e o efeito filtro, que atua para aumentar tempo de vida útil da célula solar. O efeito filtro está diretamente relacionado com o espectro de absorção do material aplicado com camada LDS. Assim, quanto mais estável for a absorção do material utilizado, maior será o tempo útil do efeito filtro. No capítulo 2 foi mostrado que a camada LDS da mistura contendo KB: AlQ₃, proporcionou um aumento na durabilidade do dispositivo de aproximadamente seis vezes quando comparado com a amostra de referência, sendo que o tempo de meia vida (isto é, o tempo necessário para os dispositivos atingirem 50% da eficiência inicial) passou de 11,8 horas para 69,1 horas após a deposição da camada LDS. O efeito LDS está relacionado principalmente à fotoluminescência produzida pela camada LDS; logo, quanto maior a estabilidade da emissão desta camada, mais tempo persiste o efeito LDS. No capítulo 3, com o processo de otimização da camada LDS no que se refere aos valores de PLQY e absorvância, foi obtido que uma camada LDS específica proporcionou um incremento na densidade de corrente do dispositivo orgânico de aproximadamente 20%, um resultado bastante significativo uma vez que na literatura ainda não havia sido relatado um incremento tão alto proporcionado por uma camada LDS sobre dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Como os materiais utilizados nas camadas LDS deste trabalho são em sua maioria compostos orgânicos, eles sofrem os efeitos da degradação. No capítulo 4, foi observado que a degradação fotoinduzida afeta mais rapidamente a emissão do que a absorção da camada LDS. Assim, o efeito filtro tende a persistir por um tempo maior que o efeito LDS. Para minimizar os efeitos da degradação sobre a camada LDS constituídas de materiais orgânicos, é sugerida a encapsulação da camada LDS juntamente com o dispositivo fotovoltaico orgânico.

Vale também destacar que, ao longo deste trabalho, foi desenvolvido uma modelagem teórica, utilizando uma equação proposta na literatura, que permite realizar simulações da influência de diferentes camadas LDS sobre dispositivos fotovoltaicos de qualquer natureza. Os parâmetros necessários para a simulação são as curvas de EQE do dispositivo de referência, e os espectros de absorvância e fotoluminescência da camada LDS.

Tais simulações se mostraram bastante eficientes na previsão do efeito da camada LDS sobre a produção de corrente elétrica pelo dispositivo, e podem ser utilizadas para averiguar se um material candidato à camada LDS será adequado para um determinado dispositivo fotovoltaico, e quais propriedades ópticas essa camada deverá possuir para que resulte em um ganho significativo em termos de eficiência para o dispositivo em questão.

A continuidade desta linha de pesquisa, com a finalidade de trabalhos futuros, será baseado na realização de um processo de otimização das misturas de materiais LDS pelo método de análise multi variada, com relação a quantidade de cada material na mistura. Também será analisado a encapsulação da camada LDS juntamente com o dispositivo visando prolongar o efeito LDS.

REFERÊNCIAS

1. ORNELLAS, A.J., *A energia dos tempos antigos aos dias atuais*.
2. Herzog, A.V., T.E. Lipman, and D.M. Kammen, *Renewable energy sources*. Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). Forerunner Volume-‘Perspectives and Overview of Life Support Systems and Sustainable Development, 2001.
3. Twidell, J. and T. Weir, *Renewable energy resources*. 2015: Routledge.
4. Green, M.A., et al., *Very high efficiency silicon solar cells-science and technology*. IEEE Transactions on electron devices, 1999. **46**(10): p. 1940-1947.
5. Green, M.A., *Third generation photovoltaics*. 2006: Springer.
6. Palm, J., V. Probst, and F.H. Karg, *Second generation CIS solar modules*. Solar Energy, 2004. **77**(6): p. 757-765.
7. Carlson, D.E. and C.R. Wronski, *Amorphous silicon solar cell*. Applied Physics Letters, 1976. **28**(11): p. 671-673.
8. Gloeckler, M., I. Sankin, and Z. Zhao, *CdTe solar cells at the threshold to 20% efficiency*. IEEE Journal of Photovoltaics, 2013. **3**(4): p. 1389-1393.
9. Green, M.A., et al., *Solar cell efficiency tables (version 50)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2017. **25**(7): p. 668-676.
10. Correa-Baena, J.-P., et al., *The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells*. Energy & Environmental Science, 2017. **10**(3): p. 710-727.
11. Neophytou, M., et al., *High mobility, hole transport materials for highly efficient PEDOT: PSS replacement in inverted perovskite solar cells*. Journal of Materials Chemistry C, 2017. **5**(20): p. 4940-4945.
12. Conibeer, G., *Third-generation photovoltaics*. Materials today, 2007. **10**(11): p. 42-50.
13. Kamat, P.V., *Quantum dot solar cells. Semiconductor nanocrystals as light harvesters*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(48): p. 18737-18753.
14. Buatong, N., I.-M. Tang, and W. Pon-On, *Fabrication of solar cells made with CuInTe_{2-x}Se_x quantum dots sensitized hierarchical TiO₂ sphere having a CuS counter electrode: Dependence on the Te/Se ratio*. Materials Letters, 2017. **199**: p. 41-45.
15. Zheng, Z., et al., *Efficient Charge Transfer and Fine- Tuned Energy Level Alignment in a THF- Processed Fullerene- Free Organic Solar Cell with 11.3% Efficiency*. Advanced Materials, 2017. **29**(5).

16. Cui, Y., et al., *Fine Tuned Photoactive and Interconnection Layers for Achieving over 13% Efficiency in a Fullerene-free Tandem Organic Solar Cell*. Journal of the American Chemical Society, 2017.
17. Li, G., W.-H. Chang, and Y. Yang, *Low-bandgap conjugated polymers enabling solution-processable tandem solar cells*. Nature Reviews Materials, 2017. **2**(8): p. natrevmats201743.
18. Mateker, W.R., et al., *Molecular packing and arrangement govern the photo-oxidative stability of organic photovoltaic materials*. Chemistry of Materials, 2015. **27**(18): p. 6345-6353.
19. Cook, S., A. Furube, and R. Katoh, *Matter of minutes degradation of poly (3-hexylthiophene) under illumination in air*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(10): p. 4282-4289.
20. Richards, B., *Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers*. Solar energy materials and solar cells, 2006. **90**(15): p. 2329-2337.
21. Klampaftis, E., et al., *Enhancing the performance of solar cells via luminescent downshifting of the incident spectrum: A review*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009. **93**(8): p. 1182-1194.
22. Guerrero-Lemus, R., et al., *Downshifting maximization procedure applied to [Eu (bphen)(tta) 3] at different concentrations applied to a photovoltaic device and covered with a hemispherical reflector*. Sensors and Actuators A: Physical, 2018.
23. Ricardo Vignoto Fernandes and Noel Bristow and Vasil Stoichkov and Helder Scapin Anizelli and José Leonil Duarte and Edson Laureto and Jeff, K., *Development of multidye UV filters for OPVs using luminescent materials*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017. **50**(2): p. 025103.
24. Moudam, O., et al., *Application of UV-absorbing silver (i) luminescent down shifter for PTB7 organic solar cells for enhanced efficiency and stability*. RSC Advances, 2015. **5**(16): p. 12397-12402.
25. Kettle, J., et al., *Printable luminescent down shifter for enhancing efficiency and stability of organic photovoltaics*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016. **144**: p. 481-487.
26. Ahmed, H.A., et al., *Enhancement in solar cell efficiency by luminescent downshifting layers*. Advances in Energy Research, 2013. **1**(2): p. 117-126.

27. Kennedy, M., et al., *Large Stokes shift downshifting Eu (III) films as efficiency enhancing UV blocking layers for dye sensitized solar cells*. *physica status solidi (a)*, 2015. **212**(1): p. 203-210.
28. Uekert, T., et al., *Nanostructured organosilicon luminophores in highly efficient luminescent down-shifting layers for thin film photovoltaics*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016. **155**: p. 1-8.
29. McIntosh, K.R., et al., *Increase in external quantum efficiency of encapsulated silicon solar cells from a luminescent down- shifting layer*. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2009. **17**(3): p. 191-197.
30. McIntosh, K.R. and B.S. Richards. *Increased mc-Si module efficiency using fluorescent organic dyes: a ray-tracing study*. in *Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on*. 2006. IEEE.
31. Sun, H., et al., *UV light protection through TiO₂ blocking layers for inverted organic solar cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011. **95**(12): p. 3450-3454.
32. Alonso-Álvarez, D., D. Ross, and B.S. Richards. *Luminescent down-shifting for CdTe solar cells: A review of dyes and simulation of performance*. in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2012 38th IEEE*. 2012. IEEE.
33. Alonso- Álvarez, D., et al., *Luminescent down- shifting experiment and modelling with multiple photovoltaic technologies*. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2015. **23**(4): p. 479-497.
34. Huang, X., et al., *Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters*. *Chemical Society Reviews*, 2013. **42**(1): p. 173-201.
35. Reese, M.O., et al., *Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011. **95**(5): p. 1253-1267.
36. Pålsson, L.-O. and A.P. Monkman, *Measurements of solid-state photoluminescence quantum yields of films using a fluorimeter*. *Advanced Materials*, 2002. **14**(10): p. 757.
37. Klampaftis, E., et al., *Luminescent ethylene vinyl acetate encapsulation layers for enhancing the short wavelength spectral response and efficiency of silicon photovoltaic modules*. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2011. **1**(1): p. 29-36.
38. Qi, B. and J. Wang, *Fill factor in organic solar cells*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013. **15**(23): p. 8972-8982.

39. Bristow, N. and J. Kettle, *Outdoor performance of organic photovoltaics: Diurnal analysis, dependence on temperature, irradiance, and degradation*. Journal of Renewable and Sustainable Energy, 2015. **7**(1): p. 013111.
40. Ryu, M.S., H.J. Cha, and J. Jang, *Improvement of operation lifetime for conjugated polymer: fullerene organic solar cells by introducing a UV absorbing film*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010. **94**(2): p. 152-156.
41. Kettle, J., et al., *Chemical changes in PCPDTBT:PCBM solar cells using XPS and TOF-SIMS and use of inverted device structure for improving lifetime performance*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015. **141**: p. 139-147.
42. Cheng, P. and X. Zhan, *Stability of organic solar cells: challenges and strategies*. Chemical Society Reviews, 2016. **45**(9): p. 2544-2582.
43. Wilson, L. and B. Richards, *Measurement method for photoluminescent quantum yields of fluorescent organic dyes in polymethyl methacrylate for luminescent solar concentrators*. Applied optics, 2009. **48**(2): p. 212-220.
44. Rothmund, R., *Optical modelling of the external quantum efficiency of solar cells with luminescent down-shifting layers*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014. **120**: p. 616-621.
45. Ahmed, H., S. McCormack, and J. Doran, *External quantum efficiency improvement with luminescent downshifting layers: experimental and modelling*. International Journal of Spectroscopy, 2016. **2016**.
46. Renzi, W., et al., *Analysis and control of energy transfer processes and luminescence across the visible spectrum in PFO: P3OT blends*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics: p. 1-11.
47. Koster, L.J.A., et al., *Light intensity dependence of open-circuit voltage of polymer: fullerene solar cells*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(12): p. 123509.
48. Kerr, M. and A. Cuevas, *Generalized analysis of the illumination intensity vs. open-circuit voltage of solar cells*. Solar Energy, 2004. **76**(1): p. 263-267.
49. Perez, M.D., et al., *Molecular and morphological influences on the open circuit voltages of organic photovoltaic devices*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(26): p. 9281-9286.
50. Pintossi, D., et al. *Fluoropolymeric luminescent downshifting layers for improved performance of flexible polymer solar cells*. in *Environment and Electrical Engineering (EEEIC), 2016 IEEE 16th International Conference on*. 2016. IEEE.

51. Hintz, H., et al., *Photodegradation of P3HT– a systematic study of environmental factors*. Chemistry of Materials, 2010. **23**(2): p. 145-154.
52. Andreasen, B. and K. Norrman, *Chemical and Physical Probes for Studying Degradation*. Stability and Degradation of Organic and Polymer Solar Cells, 2012: p. 17-38.
53. Chambon, S., et al., *Durability of MDMO-PPV and MDMO-PPV: PCBM blends under illumination in the absence of oxygen*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008. **92**(7): p. 785-792.
54. Chambon, S., et al., *Reactive intermediates in the initiation step of the photo-oxidation of MDMO- PPV*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2009. **47**(22): p. 6044-6052.

ANEXOS

ANEXO A

Trabalhos relacionados diretamente a TESE

Journal of Physics D: Applied Physics

PAPER

Development of multidyed UV filters for OPVs using luminescent materials

Ricardo Vignoto Fernandes¹, Noel Bristow², Vasil Stoichkov², Helder Scapin Anizelli¹, José Leonil Duarte¹, Edson Laureto¹ and Jeff Kettle²

Published 30 November 2016 • © 2016 IOP Publishing Ltd

[Journal of Physics D: Applied Physics, Volume 50, Number 2](#)

Paper

Tuning the optical properties of luminescent down shifting layers based on organic dyes to increase the efficiency and lifetime of P3HT: PCBM photovoltaic devices.

Ricardo Vignoto Fernandes¹, Noel Bristow², Alexandre Urbano¹, José Leonil Duarte¹, Jeff Kettle², Edson Laureto^{1*}

Submetido ao Journal of luminescence

ANEXO B

Trabalhos relacionados indiretamente a TESE



[Journal of Materials Science: Materials in Electronics](#)
 April 2014, Volume 25, [Issue 4](#), pp 1703–1715 | [Cite as](#)

The influence of different electrolytes on the electrical and optical properties of polymer films electrochemically synthesized from 3-alkylthiophenes

[Authors](#) [Authors and affiliations](#)

Thiago Nogueira Marques Cervantes, Danielly Cristina Bento, Elaine Cristina Rodrigues Maia, Ricardo Vignoto Fernandes, Edson Laureto, Gregory J. Moore, Guy Louarn, Henrique de Santana



ELSEVIER

Organic Electronics

Volume 49, October 2017, Pages 129-134



Application of luminescence downshifting materials for enhanced stability of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3(1-x)}\text{Cl}_{3x}$ perovskite photovoltaic devices

Helder Scapin Anizelli ^a, Vasil Stoichkov ^b, Ricardo Vignoto Fernandes ^a, José Leonil Duarte ^a, Edson Laureto ^a , Jeff Kettle ^b, Iris Visoly-Fisher ^{c, d}, Eugene A. Katz ^{c, d}

[Show more](#)

<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.06.056>

[Get rights and content](#)



[Journal of Materials Science: Materials in Electronics](#)
 January 2014, Volume 25, [Issue 1](#), pp 185–189 | [Cite as](#)

Photoluminescence and Raman spectroscopy studies of the photodegradation of poly(3-octylthiophene)

[Authors](#) [Authors and affiliations](#)

Danielly Cristina Bento, Elaine Cristina Rodrigues Maia, Ricardo Vignoto Fernandes, Edson Laureto, Guy Louarn, Henrique de Santana