



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

BRUNO ROSTIROLLA

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES  
ÓTICAS E ELÉTRICAS DE ESTRUTURAS HÍBRIDAS  
COMPOSTAS POR POLÍMEROS CONJUGADOS E  
MATERIAIS INORGÂNICOS VISANDO A APLICAÇÃO EM  
DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS**

BRUNO ROSTIROLLA

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES  
ÓTICAS E ELÉTRICAS DE ESTRUTURAS HÍBRIDAS  
COMPOSTAS POR POLÍMEROS CONJUGADOS E  
MATERIAIS INORGÂNICOS VISANDO A APLICAÇÃO EM  
DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Edson Laureto

Londrina  
2013

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da  
Universidade Estadual de Londrina**

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

R839e Rostirolla, Bruno.

Estudo e caracterização de propriedades óticas e elétricas de estruturas híbridas compostas por polímeros conjugados e materiais inorgânicos visando a aplicação em dispositivos fotovoltaicos / Bruno Rostirolla. – Londrina, 2013.  
78 f. : il.

Orientador: Edson Laureto.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2013.

Inclui bibliografia.

1. Células solares – Teses. 2. Compósitos poliméricos – Teses. 3. Nanopartículas – Teses. 4. Geração de energia fotovoltaica – Teses. 5. Física – Teses. I. Laureto, Edson. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU 53

BRUNO ROSTIROLLA

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES ÓTICAS E  
ELÉTRICAS DE ESTRUTURAS HÍBRIDAS COMPOSTAS POR  
POLÍMEROS CONJUGADOS E MATERIAIS INORGÂNICOS  
VISANDO A APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Edson Laureto  
UEL – Londrina - PR

---

Prof. Dr. Ivan Frederico Lupiano Dias  
UEL – Londrina - PR

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Andreia Gerniski Macedo  
UTFPR – Curitiba - PR

Londrina, 16 de abril de 2013.

Dedico este trabalho à minha esposa Talita, aos meus pais Luiz e Loreci e à todos os que me ajudaram nessa jornada.

## **AGRADECIMENTOS**

Antes de tudo, agradeço à Deus.

Agradeço também ao meu orientador Edson Laureto não só pela constante orientação neste trabalho, mas pela paciência nos momentos difíceis.

Às professoras Andreia e Lucimara, que me receberam em Curitiba e ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas de laboratório, que fizeram parte do meu crescimento no grupo através de discussões e dicas ao conduzir os experimentos.

Aos meus pais, que sempre estiveram ao meu lado e me ajudaram dando o apoio necessário para que a minha mente ficasse sempre focada.

Aos meus amigos, pela compreensão da demanda de tempo necessária para a conclusão desse curso.

À minha esposa Talita, que sempre esteve presente nos momentos de indecisão com palavras acolhedoras e pelo amor e carinho que sempre andam de mãos dadas com ela.

ROSTIROLLA, Bruno. **Estudo e caracterização de propriedades óticas e elétricas de estruturas híbridas compostas por polímeros conjugados e materiais inorgânicos visando a aplicação em dispositivos fotovoltaicos.** 2013. 78f. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

## RESUMO

A crescente demanda energética mundial fez com que novas opções de produção de energia fossem elaboradas, e entre elas, a possibilidade de converter a energia solar em energia elétrica atrai a atenção dos pesquisadores. As células solares têm ocupado uma posição de destaque na comunidade científica, principalmente com o objetivo de aumentar a eficiência e durabilidade e diminuir o custo das tecnologias já conhecidas. Nesse contexto, os materiais orgânicos fornecem uma boa alternativa, já que a produção de dispositivos fotovoltaicos utilizando esses compostos é potencialmente mais barata que a produção de células com materiais inorgânicos. Com o objetivo de aumentar a eficiência dos dispositivos orgânicos com poli(para fenileno-vinileno) (PPV), foi utilizado um corante orgânico, solúvel em água, que estende a banda de absorção da camada ativa, propiciando a coleta de fótons com menores energias. Esse método se mostrou eficiente ao comparar uma célula produzida com e sem corante, onde a eficiência da primeira foi de três vezes maior do que a última. A inclusão do corante permitiu a produção de células solares híbridas sem o emprego de solventes orgânicos, baseadas em PPV:Corante e  $\text{TiO}_2$ . A caracterização ótica de filmes finos de PPV:Corante com diferentes quantidades de nanopartículas de dióxido de titânio mostrou que a presença de  $\text{TiO}_2$  altera a fotoluminescência e os espectros Raman do polímero. O corante é adsorvido na superfície das nanopartículas e tem diminuída sua participação no processo de conversão do polímero. A mistura PPV:Corante: $\text{TiO}_2$  foi utilizada como camada ativa em células híbridas com estrutura tipo bicamada e de heterojunção *bulk*. Entretanto, esses dispositivos não apresentaram uma resposta fotovoltaica satisfatória, provavelmente devido à camada ativa ser muito espessa.

**Palavras-chave:** Célula solar orgânica. PPV e corante. Nanopartículas inorgânicas. Compósitos poliméricos.

ROSTIROLLA, Bruno. **Study and characterization of hybrid structures' optical and electrical properties composed of conjugated polymers and inorganic materials aiming the application in photovoltaic devices.** 2013. 78p. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

### ABSTRACT

The increasing global energy demand led to the development of new options to produce energy, and among them, the possibility to convert solar energy into electricity attracts the attention of researchers. Solar cells have occupied a leading position in the scientific community, mainly with the aim of increasing the efficiency and durability and reduce the cost of known technologies. In this context, organic materials provides a good alternative, since the production of solar cells is potentially cheaper when using organic compounds than inorganic materials. Aiming to improve the efficiency of organic devices based on poly(phenylene vinylene) (PPV), an organic dye, soluble in water, that extends the absorption band of the active layer was used, providing the harvest of photons with low energy. When we compared solar cells made with and without the dye, this method showed its efficiency, where the first one had an efficiency three times higher than the latter. The inclusion of the dye permitted the production of solar cells without the use of organic solvents. The optical characterization of thin films of PPV:Dye with different amounts of titanium dioxide nanoparticles were performed. The presence of TiO<sub>2</sub> alters the photoluminescence and Raman spectra of the polymer. The dye adsorbs in the nanoparticles surface and this effect shrink its participation on the polymer conversion process. The blend PPV:Dye:TiO<sub>2</sub> was used as active layer of hybrid cells with bilayer and bulk heterojunction structures. However, these devices didn't show a satisfactory photovoltaic answer, mainly because of the high thickness of the active layer.

**Keywords:** Organic Solar Cell. PPV and dye. Inorganic Nanoparticles. Polymer Composite.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura A</b> –	Consumo energético mundial no período de 1990-2035 <sup>(1)</sup> , em quadrilhões de Btu (1kWh = 3412,3 Btu). OECD – <i>Organization for Economic Co-Operation and Development</i> – Conglomerado dos 34 principais países desenvolvidos. Os países elencados acima não fazem parte desse grupo. ....	15
<b>Figura B</b> –	Emissão mundial de CO <sub>2</sub> relacionados à energia por fonte <sup>(1)</sup> , em bilhões de toneladas.....	16
<b>Figura C</b> –	Geração de eletricidade no Brasil por fonte <sup>(1)</sup> , em trilhões de kWh .....	17
<b>Figura 1.1</b> –	Orbitais $sp^3$ formando uma estrutura piramidal <sup>(8)</sup> .....	21
<b>Figura 1.2</b> –	Orbitais $sp^2$ separados de 120° formando um plano <sup>(8)</sup> .....	21
<b>Figura 1.3</b> –	Orbitais $sp$ separados de 180° <sup>(8)</sup> .....	22
<b>Figura 1.4</b> –	(a) Representações químicas do benzeno. (b) Ligações $\sigma$ e (c) Ligações $\pi$ . (d) Resultado da sobreposição dos orbitais $p$ . O tracejado representa o plano formado pelos átomos de carbono <sup>(9)</sup> .....	22
<b>Figura 1.5</b> –	Diagrama de energia para os estados fundamentais ( $S_0$ ) e excitado ( $S_1$ ), com suas respectivas posições de equilíbrio $R_0$ e $R_1$ . As setas verticais indicam as possibilidades de promoção e relaxação entre os estados <sup>(7)</sup> .....	23
<b>Figura 1.6</b> –	Exemplo de materiais conjugados utilizados na fabricação de células solares (a) PPV; (b) P3AT e seus derivados; (c) PEDOT; (d) MEH-PPV; (e) PTB7; (f) C <sub>60</sub> ; (g) PCBM; (h) MDMO-PPV <sup>(10)</sup> .....	24
<b>Figura 1.7</b> –	Esquema básico de uma célula solar orgânica.....	26
<b>Figura 1.8</b> –	Esquema básico do funcionamento de uma célula solar orgânica.....	27
<b>Figura 1.9</b> –	Diagrama de energia para dois materiais semicondutores orgânicos quaisquer, com seus respectivos níveis HOMO e LUMO.....	28
<b>Figura 1.10</b> –	Representação dos níveis de energia de uma estrutura bicamada <sup>(9)</sup> .....	30

<b>Figura 1.11</b> – Representação dos níveis energéticos para uma heterojunção <i>bulk</i> .	31
<b>Figura 1.12</b> – Níveis de energia para a célula <i>tandem</i> construída com uma camada de recombinação de $TiO_x$ .	30
<b>Figura 1.13</b> – Diferentes estruturas para células solares. (a) bicamada; (b) <i>bulk</i> ; (c) <i>tandem</i> <sup>(29)</sup> ; (d) sensibilizada por corante, com um esquema de seu funcionamento.	31
<b>Figura 2.1</b> – Esquema da técnica de <i>spin-coating</i> .	31
<b>Figura 2.2</b> – Braço robótico para a deposição de filmes orgânicos pela técnica LbL.	34
<b>Figura 2.3</b> – Relação entre os padrões AM 0, AM 1.0, AM 1.5 e AM 2.0 com os ângulos de incidência em relação ao zênite.	36
<b>Figura 2.4</b> – Irradiância por comprimento de onda da luz solar após passar pela atmosfera.	37
<b>Figura 2.5</b> – Curva característica $J \times V$ com incidência luminosa. $J_{sc}$ é a densidade de corrente de curto circuito, $V_{oc}$ é o potencial de circuito aberto e $P_{MAX}$ é o maior valor de potência fornecida pela célula ( $J_{MAX} \cdot V_{MAX}$ ). FF corresponde ao fator de preenchimento <sup>(17)</sup> .	38
<b>Figura 2.6</b> – Dependência da intensidade luminosa de $J_{sc}$ (a) e $V_{oc}$ (b), com suas respectivas inclinações $S$ . Adaptado de <sup>(36)</sup> .	39
<b>Figura 2.7</b> – Circuito equivalente de uma célula solar simplificado. Os elementos estão descritos abaixo.	40
<b>Figura 2.8</b> – Comparação entre as curvas características $I \times V$ real e ideal. A inclinação da reta no ponto $I_{sc}$ é proporcional a $R_p^{-1}$ e a inclinação da reta no ponto $V_{oc}$ é proporcional a $R_s^{-1}$ (Extraído de <sup>(9)</sup> ).	41
<b>Figura 3.1</b> – (a) Rota convencional e alternativa para a produção de filmes de PPV. (b) Estrutura química do azocorante sintético Reactive Black 5.	43

<b>Figura 3.2</b> – Absorbância UV-Vis dos corantes em solução aquosa, comparadas com a absorbância do filme de PPV puro. Da esquerda para a direita e de cima para baixo: Ponceau S, Sunset Yellow, Congo Red, Bordeaux R, Reactive Black 5, Indigo Carmine, Methyl Orange, Orange II, Orange G, Nitrazine Yellow e Naphthol Green B .....	46
<b>Figura 3.3</b> – Absorbância em função do comprimento de onda para filmes LbL com 20 bicamadas dos corantes Reactive Black 5, Indigo Carmine, Nitrazine Yellow, Naphthol Green B e Bordeaux R.....	47
<b>Figura 3.4</b> – Absorbância em função do comprimento de onda para diferentes proporções de PTHT/Corante .....	48
<b>Figura 4.1</b> – Absorbância normalizada em função do comprimento de onda para as camadas ativas dos dispositivos com e sem corante.....	50
<b>Figura 4.2</b> – Estrutura das células elaboradas nesse capítulo.....	51
<b>Figura 4.3</b> – Esquema para a medida de IPCE .....	53
<b>Figura 4.4</b> – Perfilometria das amostras com e sem corante. Os picos são referentes ao acúmulo de material devido ao risco. ....	53
<b>Figura 4.5</b> – IPCE em função do comprimento de onda para as amostras com e sem corante.....	54
<b>Figura 4.6</b> – Curva características JxV para os dispositivos com PPV:DBS e PPV:Corante.....	55
<b>Figura 5.1</b> – Absorbância em função do comprimento de onda para as amostras com 0, 10, 50 e 200 $\mu\text{L}$ de $\text{TiO}_2$ .....	59
<b>Figura 5.2</b> – Espectro Raman das amostras. Os picos referentes à anatase e rutilo só aparecem em torno de $600\text{ cm}^{-1}$ .....	60
<b>Figura 5.3</b> – Imagens de MEV das amostras. Da esquerda para direita, amostras com: 0, 10, 50 e 200 $\mu\text{L}$ de $\text{TiO}_2$ com barra de 10 $\mu\text{m}$ . As imagens da última linha são da amostra com 200 $\mu\text{L}$ com maiores magnificações (5 $\mu\text{m}$ e 1 $\mu\text{m}$ ) .....	62

<b>Figura 5.4</b> –	(a) Espectro de fotoluminescência das amostras; (b) espectros normalizados. A amostra sem TiO <sub>2</sub> está evidenciada em vermelho para facilitar a compreensão dos dados.....	63
<b>Figura 6.1</b> –	Espessura da camada ativa das amostras 2, 6 e 7, em duas regiões diferentes .....	68
<b>Figura 6.2</b> –	Curvas JxV dos dispositivos 4, 5, 7 e 8. A medida no claro é feita com um feixe de 450 nm incidindo através do eletrodo semi-transparente do dispositivo. Nenhuma fotocorrente foi observada para essas e para outras células, com exceção do dispositivo 2, como mostrado na Figura 5.3. ....	69
<b>Figura 6.3</b> –	Curva JxV do dispositivo 2, nas condições AM 1.5. ....	70

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela A</b> –	Produção de energia elétrica por fontes renováveis na projeção 2008-2035, em bilhões de kWh. ....	17
<b>Tabela 4.1</b> –	Parâmetros fotovoltaicos referentes às amostras de PPV:DBS e PPV:Corante. ....	55
<b>Tabela 5.1</b> –	Atribuição dos picos mais importantes dos espectros de Raman <sup>(30-32)</sup> .....	60

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>OECD</b>	<i>Organization for Economic Co-Operation Development.</i> Organização para o desenvolvimento e co-operação econômica.
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de carbono
<b>PPV</b>	Poli(para fenileno vinileno)
<b>P3HT</b>	Poli(3-hexil tiofeno)
<b>J<sub>sc</sub></b>	<i>Short-circuit current.</i> Densidade de corrente de curto-circuito
<b>V<sub>oc</sub></b>	<i>Open-circuit voltage.</i> Tensão de circuito aberto
<b>FF</b>	<i>Fill Factor.</i> Fator de preenchimento
<b>IPCE</b>	<i>Incident Photon to Current Efficiency.</i> Eficiência quântica externa
<b>HOMO</b>	<i>Highest Occupied Molecular Orbital.</i> Orbital molecular ocupado mais alto
<b>LUMO</b> –	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital.</i> Orbital molecular desocupado mais baixo
<b>ITO</b>	Óxido de estanho dopado com índio
<b>FTO</b>	Óxido de estanho dopado com flúor
<b>PTHT</b>	Poli(cloreto de tetrahidrotiofeno de xililideno)
<b>LbL</b>	<i>Layer-by-Layer.</i> Camada por camada
<b>DBS</b>	Dodecilbenzenosulfônico
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>PL</b>	<i>Photoluminescence.</i> Fotoluminescência
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de titânio
<b>TiP</b>	Isopropóxido de Titânio
<b>TALH</b>	<i>Titanium (IV) bis (ammonium lactato) dihydroxide</i>

## SUMÁRIO

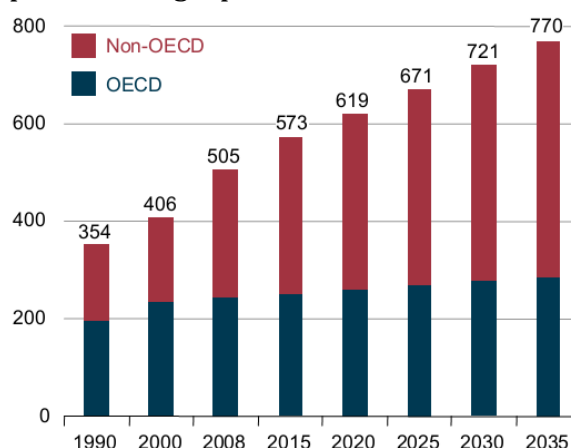
<b>MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS</b> .....	15
<b>1 FÍSICA DOS SEMICONDUTORES ORGÂNICOS E CÉLULAS SOLARES</b> .....	20
1.1 ORBITAIS MOLECULARES .....	20
1.2 POLÍMEROS CONJUGADOS .....	24
1.3 CÉLULAS SOLARES.....	25
1.4 FUNCIONAMENTO BÁSICO DE UMA FOTOCÉLULA ORGÂNICA.....	26
1.5 DIFERENTES ESTRUTURAS DAS CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS.....	28
<b>2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b> .....	32
2.1 MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO .....	32
2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES .....	35
2.2.1 PADRÃO AM 1.5 .....	35
2.2.2 PARÂMETROS ELÉTRICOS.....	37
2.3 CIRCUITO EQUIVALENTE PARA A CÉLULA SOLAR.....	40
<b>3 ESTENDENDO A ABSORÇÃO DO PPV</b> .....	42
3.1 INTRODUÇÃO.....	42
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS .....	44
3.3 RESULTADOS E ANÁLISES.....	45
<b>4 ABSORÇÃO VS. EFICIÊNCIA DA CÉLULA</b> .....	49
4.1 INTRODUÇÃO.....	49
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS .....	50
4.3 RESULTADOS E ANÁLISES.....	52
<b>5 ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓTICAS DE FILMES DE PPV:CORANTE:TIO<sub>2</sub></b> .....	57
5.1 INTRODUÇÃO.....	57
5.2 MATERIAIS E MÉTODOS .....	58
5.3 RESULTADOS E ANÁLISES.....	59

<b>6</b>	<b>DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS À BASE DE ÁGUA COM PPV:CORANTE E TIO<sub>2</sub></b> .....	65
6.1	INTRODUÇÃO.....	65
6.2	MATERIAIS E MÉTODOS .....	66
6.3	RESULTADOS E ANÁLISES.....	67
	<b>CONCLUSÕES</b> .....	71
	<b>TRABALHOS FUTUROS</b> .....	72
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	73
	<b>APÊNDICES</b> .....	76
APÊNDICE A –	Trabalhos apresentados em congressos.....	767
APÊNDICE B –	As estruturas dos compotos utilizados no capítulo 3 são mostrados a seguir.....	788

## MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

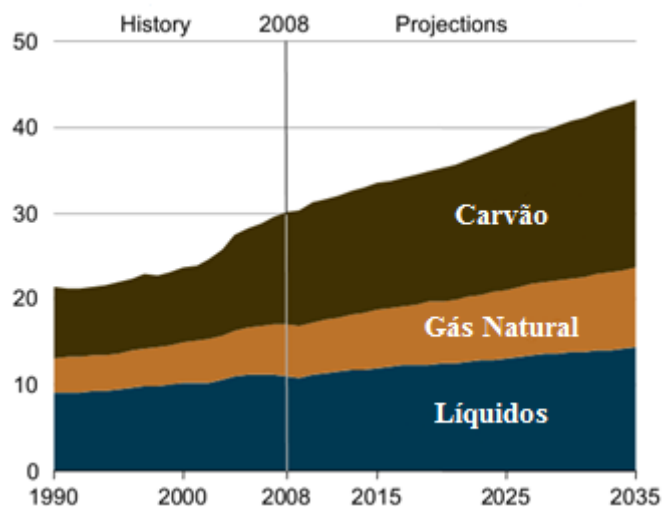
O mundo está precisando cada vez mais de energia. A industrialização de países em desenvolvimento como China, Índia, África do Sul e Brasil é uma das principais responsáveis pela crescente necessidade energética mundial (Figura A). A demanda energética desses países está majoritariamente relacionada ao uso de energia no setor de transportes, no qual a principal matéria prima são os combustíveis fósseis e derivados do petróleo.

**Figura A** – Consumo energético mundial no período de 1990-2035<sup>(1)</sup>, em quadrilhões de Btu (1kWh = 3412,3 Btu). OECD – *Organization for Economic Co-Operation and Development* – Conglomerado dos 34 principais países desenvolvidos. Os países elencados acima não fazem parte desse grupo.



Apesar da origem do petróleo ainda ser um ponto de discussão<sup>(2)</sup>, a emissão de gases do efeito estufa é a principal desvantagem de seu uso. A queima de combustíveis fósseis libera gases nocivos à nossa saúde e a emissão, principalmente de CO<sub>2</sub>, é atualmente controlada em certos países. Mesmo com esse controle, com o aumento da população e da industrialização dos países em desenvolvimento, a emissão de CO<sub>2</sub> tende a aumentar consideravelmente nos próximos anos (Figura B).

**Figura B** – Emissão mundial de CO<sub>2</sub> relacionados à energia por fonte<sup>(1)</sup>, em bilhões de toneladas.



A preocupação com a emissão de gases causadores do efeito estufa tem aumentado o interesse em produzir energia elétrica através de fontes mais limpas, como nuclear e as fontes renováveis. O uso de energia nuclear continua a levantar preocupações públicas em vários países, pois questões como segurança da planta, eliminação de resíduos radioativos e a proliferação dos materiais nucleares são fatores que não favorecem a instalação de novas usinas. O medo de novas catástrofes, como a recente explosão do reator da usina de Fukushima Daiichi em março de 2011, é outro motivo que gera desconforto em relação à utilização dessa alternativa.

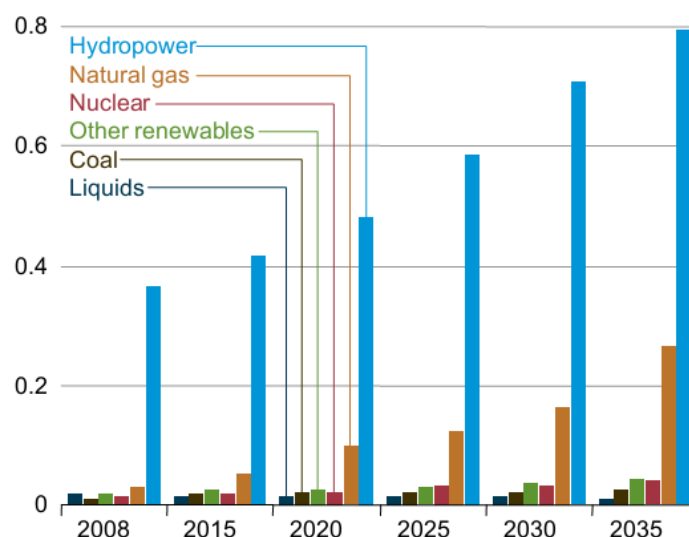
Apesar do alto custo das tecnologias recentes, o uso de fontes renováveis para a produção de eletricidade é o setor que mais irá crescer nos próximos 25 anos (aproximadamente 3% por ano), segundo o estudo realizado pelo *U.S. Energy Information Administration*<sup>(1)</sup>. Dentre as matrizes renováveis, a mais utilizada atualmente é a hidrelétrica, seguida pela eólica, mas na previsão para 2035 a parcela referente à energia solar poderá crescer rapidamente, atingindo um aumento médio de 10.6% por ano (Tabela A).

**Tabela A** – Produção de energia elétrica por fontes renováveis na projeção 2008-2035, em bilhões de kWh.

World	2008	2015	2020	2025	2030	2035	Average annual percent change, 2008-2035
Hydroelectric	3,121	3,781	4,465	4,823	5,204	5,620	2.2
Wind	210	710	1,035	1,232	1,350	1,462	7.5
Geothermal	60	112	125	139	163	186	4.2
Solar	13	87	134	155	170	191	10.6
Other	258	400	496	614	702	772	4.1
<b>Total World</b>	<b>3,662</b>	<b>5,091</b>	<b>6,256</b>	<b>6,964</b>	<b>7,590</b>	<b>8,232</b>	<b>3.1</b>

No Brasil, cerca de 80% da energia elétrica provem de hidrelétricas e o restante é produzido majoritariamente pela queima de gás natural (Figura C). Apesar do predomínio dessas duas fontes, o governo brasileiro tende a ampliar a participação de fontes menos dependentes de secas e conflitos políticos, como a energia nuclear e a energia eólica, que poderá crescer muito nos próximos anos, mas mesmo com esse incentivo, o Brasil será dependente das águas das chuvas por muito tempo. Uma alternativa com pouca atenção no momento, devido ao seu alto custo, é a energia solar, uma vez que o Brasil possui uma excelente área de insolação.

**Figura C** – Geração de eletricidade no Brasil por fonte<sup>(1)</sup>, em trilhões de kWh.



O uso de energia solar é economicamente interessante, pois sua matéria prima é abundante e está bem distribuída ao redor do globo. A energia

fornecida pelo Sol é mais do que suficiente para suprir a demanda energética mundial, tornando-a a mais promissora fonte de energia do futuro<sup>(3)</sup>.

Além disso, essa fonte é totalmente limpa, renovável e pode ser a opção mais viável em lugares distantes da rede elétrica através da instalação de painéis fotovoltaicos. A integração desses painéis em construções urbanas é uma alternativa para reduzir os custos da instalação de uma usina solar e também uma maneira de descentralizar a produção de energia elétrica, mas devido à baixa eficiência das células solares comerciais e de seu alto custo, essa opção ainda não é economicamente viável.

A pesquisa por novos materiais com o intuito de substituir o silício, elemento básico dos dispositivos fotovoltaicos comerciais, teve um salto na década de 70 quando Heeger, MacDiarmid e Shirakawa descobriram que polímeros orgânicos podiam conduzir eletricidade assim como os metais<sup>(4)</sup>, trabalho que lhes rendeu o Nobel de Química em 2000. Os custos relacionados ao uso de materiais orgânicos são muito menores do que os do silício, mas problemas como baixa eficiência e pouca durabilidade dos dispositivos, ainda não os tornam comercialmente competitivos com os painéis convencionais. A título de comparação, as células comerciais de silício possuem eficiência de aproximadamente 20% enquanto que o *record* de eficiência dos dispositivos orgânicos é de 11.1%<sup>(5)</sup>. A possibilidade desses dispositivos serem fabricados em substratos flexíveis, utilizando técnicas como *roll-to-roll*, é outra vantagem em relação às células inorgânicas.

Dos materiais orgânicos utilizados (pequenas moléculas, polímeros conjugados, corantes), o poli(para-fenileno vinileno) (PPV) recebeu grande atenção no início do estudo sobre dispositivos devido a sua facilidade de produção, bom controle das cadeias laterais e boa estabilidade em atmosfera ambiente<sup>(6)</sup>. Outros polímeros, como o poli(3-hexil tiofeno) (P3HT), substituíram o PPV e se mostraram mais eficientes no decorrer dos anos. Apesar disso, o precursor do PPV possui uma característica pouco presente na maioria dos polímeros: a solubilidade em água. Essa vantagem é ambientalmente interessante, já que os solventes orgânicos devem ter um descarte apropriado para evitar futuras contaminações.

Buscando uma alternativa que aumente a eficiência das células solares já conhecidas, baseadas em PPV, essa dissertação apresenta um estudo de como a inserção de um corante (também solúvel em água) proporciona um aumento da quantidade de fótons coletados na região próxima ao vermelho.

Além disso, é estudado como o semicondutor inorgânico nanoparticulado (utilizado como material aceitador de elétrons) altera as propriedades estruturais dos compostos orgânicos utilizados, fornecendo um maior entendimento dos processos envolvidos na camada ativa.

## 1 FÍSICA DOS SEMICONDUTORES ORGÂNICOS E CÉLULAS SOLARES

O processo de conversão da energia solar em energia elétrica envolve diversas etapas onde as propriedades ópticas e elétricas dos materiais envolvidos são fundamentais e, para compreender como essas propriedades influenciam o resultado final do dispositivo, faz-se necessário uma introdução sobre os conceitos envolvidos nesse processo.

O elemento principal dos materiais orgânicos é o carbono (C). Veremos então como que seus orbitais se ajustam dependendo da hibridização e como a conjugação, alternância entre ligações simples e duplas, é essencial para o surgimento das características semicondutoras do material.

Um pequeno histórico sobre as células solares é feito e os princípios básicos de funcionamento são discutidos. As diferentes estruturas das fotocélulas também são revisadas nesse capítulo.

### 1.1 ORBITAIS MOLECULARES

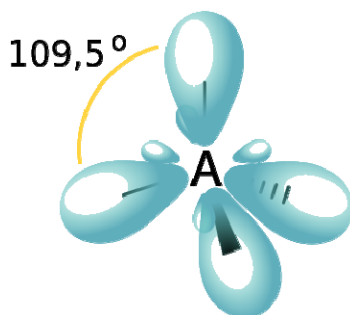
As propriedades elétricas dos materiais são principalmente determinadas pelas características dos elétrons das camadas mais externas. No caso do carbono,  ${}^6\text{C}^{12}$ , seus 6 elétrons são energeticamente distribuídos nos orbitais atômicos:  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ . O tipo de ligação realizada pelo carbono com outros átomos é a covalente, na qual os elétrons são compartilhados entre os diferentes átomos participando da ligação.

A formação dos orbitais moleculares passa por um processo intermediário chamado de hibridização, no qual os elétrons são “rearranjados” em novos orbitais. Podemos entender esse processo como a promoção de um elétron do nível  $2s$  para um novo nível híbrido formado pelos orbitais  $s$  e  $p$ . Como esses novos orbitais se comportam e como serão os orbitais moleculares finais depende da natureza do elemento que está fazendo a ligação.

Os 3 tipos de hibridização possíveis são<sup>(7)</sup>:

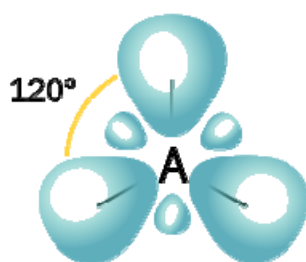
- i. **Hibridização  $sp^3$**  – São criados 4 orbitais  $sp^3$  separados igualmente por um ângulo de  $109,5^\circ$  (Fig. 1.1). Nesse estado o carbono forma 4 ligações simples, denominadas ligações  $\sigma$ , que são fortes e difíceis de romper. Exemplo:  $CH_4$  (metano),  $C_2H_6$  (etano).

**Figura 1.1** – Orbitais  $sp^3$  formando uma estrutura piramidal<sup>(8)</sup>



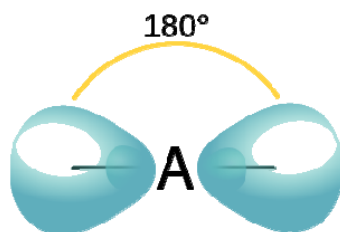
- ii. **Hibridização  $sp^2$**  – São formados 3 orbitais  $sp^2$ , separados por um ângulo de  $120^\circ$  (Fig. 1.2), e um orbital  $p$  é conservado, possibilitando ao carbono a alternativa de fazer uma ligação dupla. O orbital  $p$  restante fica perpendicular ao plano formado pelos orbitais  $sp^2$  e pode se ligar com outro orbital  $p$  do carbono vizinho, formando assim a ligação  $\pi$ . Por ela ser deslocalizada, ou seja, estar espacialmente mais afastada da molécula, ela é mais fraca que a  $\sigma$  e pode ser “rompida” com facilidade por fótons com energia da região do visível. É essa hibridização a base de todos os compostos que estudaremos aqui.

**Figura 1.2** – Orbitais  $sp^2$  separados de  $120^\circ$  formando um plano<sup>(8)</sup>.



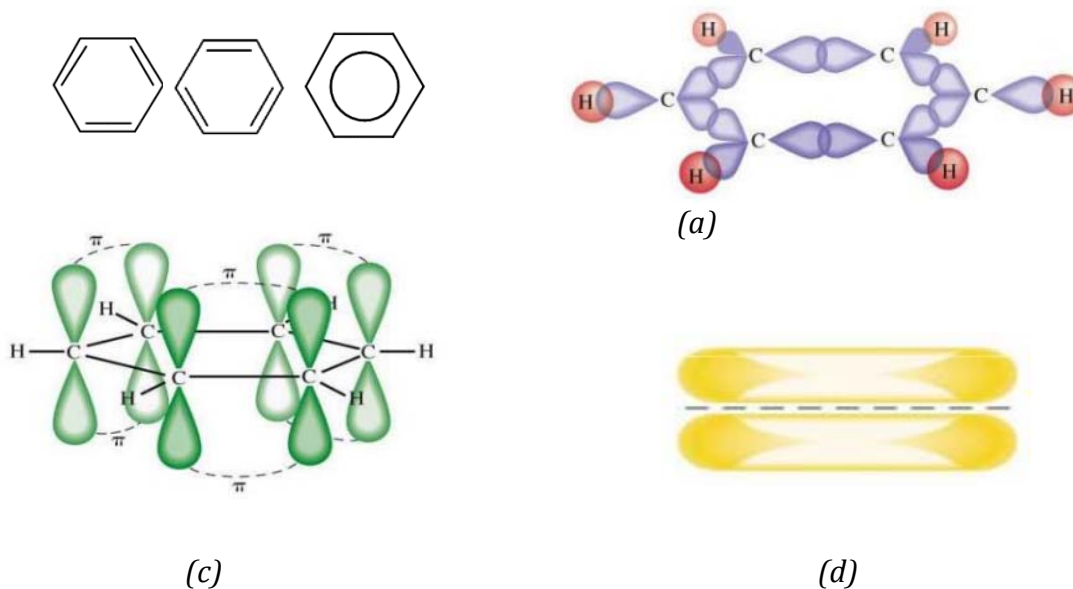
- iii. **Hibridização  $sp$**  – Dois orbitais híbridos  $sp$  separados de  $180^\circ$  (Fig. 1.3) são formados e dois orbitais  $p$  são mantido intactos. Como já vimos, esses orbitais  $p$  restantes são responsáveis pelas ligações  $\pi$  e, nesse caso, pode ocorrer a formação de uma ligação tripla ( $\sigma + \pi + \pi$ ). Exemplo:  $C_2H_2$  (etino).

**Figura 1.3** – Orbitais  $sp$  separados de  $180^\circ$ .



Quando os carbonos já hibridizados se ligam, há a sobreposição de todos os orbitais atômicos para a formação dos orbitais moleculares. No caso da molécula de benzeno ( $C_6H_{12}$ ) os carbonos alternam ligações simples e duplas, pois estão hibridizados na maneira  $sp_2$ , e a sobreposição dos orbitais  $p$  atômicos gera orbitais  $\pi$  deslocalizados que se espalham pela molécula inteira (Fig. 1.4).

**Figura 1.4** – (a) Representações químicas do benzeno. (b) Ligações  $\sigma$  e (c) Ligações  $\pi$ . (d) Resultado da sobreposição dos orbitais  $p$ . O tracejado representa o plano formado pelos átomos de carbono<sup>(9)</sup>.

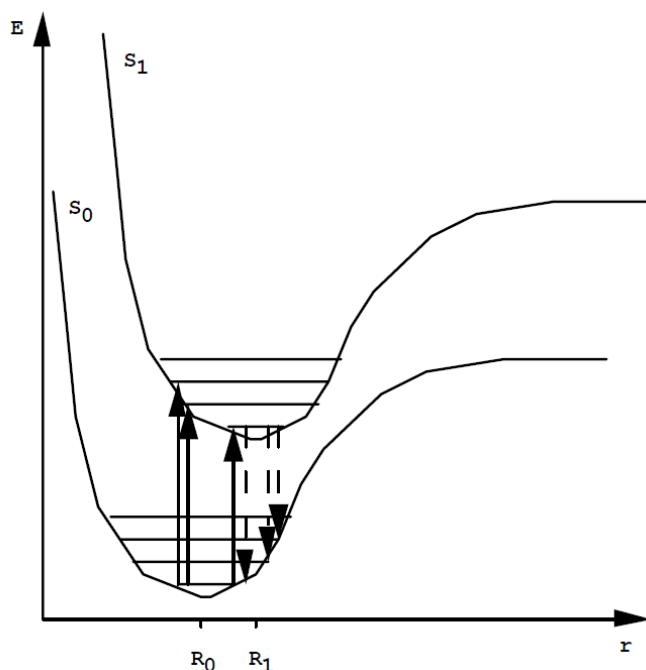


À alternância de ligações simples e duplas, dá-se o nome de conjugação. Ela é essencial para que os materiais orgânicos possam absorver fótons com energia referente à região do visível e promover o elétron para um estado excitado. A formação dos orbitais  $\pi$  (ligantes) e  $\pi^*$  (antiligantes) é a

responsável por essa promoção <sup>(9)</sup>. Em um aglomerado infinito de moléculas, ocorrerá uma distribuição contínua de orbitais  $\pi$  (ocupados), análoga à banda de valência em um semiconductor inorgânico, e  $\pi^*$  (desocupados), análoga à banda de condução. A diferença de energia entre os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  corresponde ao *gap* do material, onde o fundo da banda de condução é chamado de LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, Orbital molecular desocupado mais baixo) e o nível análogo ao topo da banda de valência é o HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*, Orbital molecular ocupado mais alto).

A promoção de um elétron para um orbital antiligante  $\pi^*$  resulta em uma readequação estrutural que leva a molécula a uma nova posição de equilíbrio (Figura 1.5)<sup>(7)</sup>.

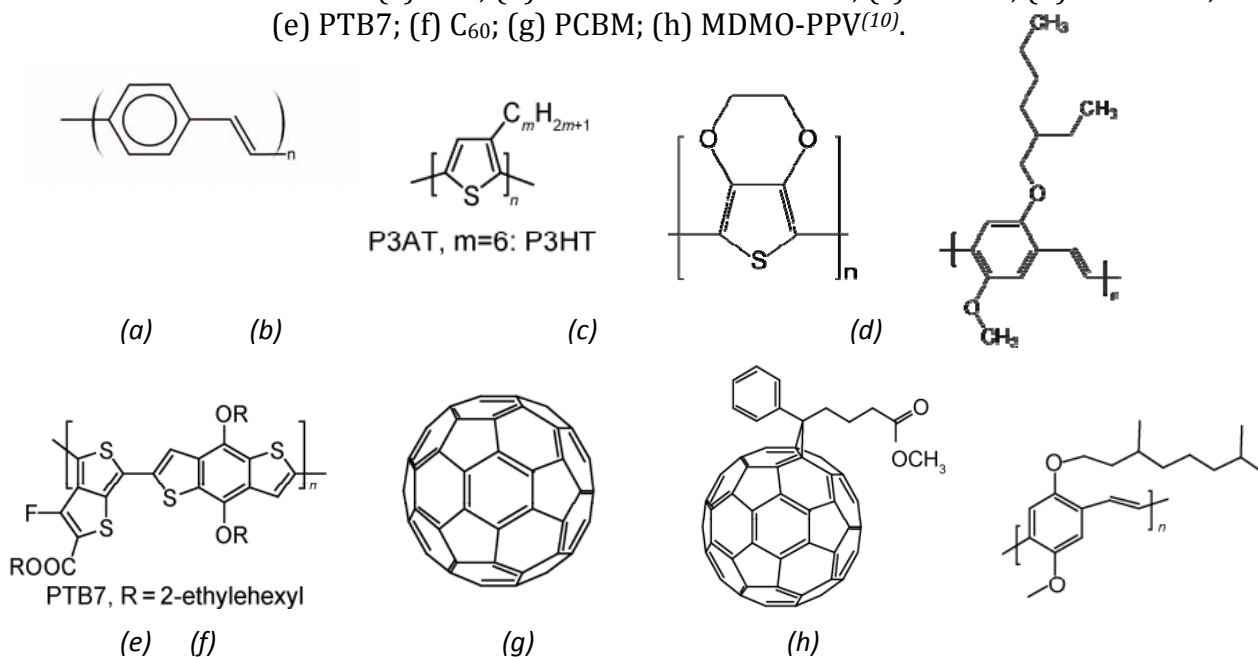
**Figura 1.5** – Diagrama de energia para os estados fundamentais ( $S_0$ ) e excitado ( $S_1$ ), com suas respectivas posições de equilíbrio  $R_0$  e  $R_1$ . As setas verticais indicam as possibilidades de promoção e relaxação entre os estados<sup>(7)</sup>.



## 1.2 POLÍMEROS CONJUGADOS

Uma classe de materiais que apresentam essa alternância entre ligações simples e duplas é a dos polímeros conjugados. Um polímero é uma estrutura formada através da repetição de  $n$  pequenas unidades, chamadas de monômeros, que apresentam alto peso molecular. Se a cadeia principal do polímero possuir a característica conjugada, então o material consegue absorver luz visível e gerar portadores de carga. Alguns exemplos de materiais conjugados comumente utilizados na fabricação de células solares são mostrados na Figura 1.6.

**Figura 1.6** – Exemplo de materiais conjugados utilizados na fabricação de células solares (a) PPV; (b) P3AT e seus derivados; (c) PEDOT; (d) MEH-PPV; (e) PTB7; (f) C<sub>60</sub>; (g) PCBM; (h) MDMO-PPV<sup>(10)</sup>.



Como existe uma abundância de compostos orgânicos, podemos escolher aqueles cujas propriedades melhor se adaptem à aplicação desejada. Uma maneira de adequar os polímeros ao processo de fabricação é através da inserção de cadeias laterais, ligadas à estrutura principal. Um exemplo disso é o MEH-PPV (derivado do PPV), cuja cadeia lateral o torna solúvel em solventes orgânicos, facilitando a produção de filmes através da técnica de *spin-coating*.

A estrutura química do monômero, e o comprimento do segmento conjugado, determinam o *gap* do material orgânico, e, portanto, qual parte do espectro eletromagnético será absorvida pelo polímero<sup>(7)</sup>. Portanto, essa característica é essencial para as células solares orgânicas, já que o ideal é ter um material que possua ampla absorção do espectro solar. Outro fator que altera a absorção é a geometria da molécula, uma vez que moléculas planas conseguem sobrepor seus orbitais mais facilmente, levando a um *gap* de energia menor<sup>(11)</sup>.

### 1.3 CÉLULAS SOLARES

As células solares são capazes de converter a energia solar em energia elétrica através do efeito fotovoltaico. Esse efeito foi primeiramente observado por Edmund Becquerel, em 1839, ao mergulhar placas metálicas em um eletrólito líquido e perceber que uma pequena diferença de potencial surgia ao expor as placas à luz<sup>(12)</sup>. As primeiras células vieram logo a seguir com W. G. Adams e R. E. Day, em 1897<sup>(13)</sup>, mas foi só em 1954 que D. M. Chapin, C. S. Fuller e G. L. Pearson construíram o primeiro dispositivo fotovoltaico de junção p-n de silício, cuja eficiência chegava a 6%<sup>(14)</sup>. Desde então, houve um grande salto de eficiência chegando a valores tão altos quanto 44%<sup>(5)</sup>.

As primeiras células solares orgânicas tinham eficiências mínimas, da ordem de 10<sup>-6</sup>%<sup>(15)</sup>. Em 1986, Tang<sup>(16)</sup> produziu uma célula cuja camada ativa era composta por duas camadas de materiais diferentes (uma heterojunção): ftalocianina de cobre e um derivado de perileno tetracarboxílico, obtendo uma eficiência de 1%<sup>(16)</sup> e dando início à nomenclatura de material doador (ftalocianina) e aceitador (derivado do perileno) de elétrons. Hoje os materiais mais comuns para a fabricação de células de heterojunção são o P3HT (doador) e o PCBM (derivado do fulereno; aceitador)<sup>(10, 17)</sup>. Esses materiais são diluídos no mesmo solvente e depositados na forma de uma camada *bulk*, onde não há uma separação dos materiais em diferentes camadas.

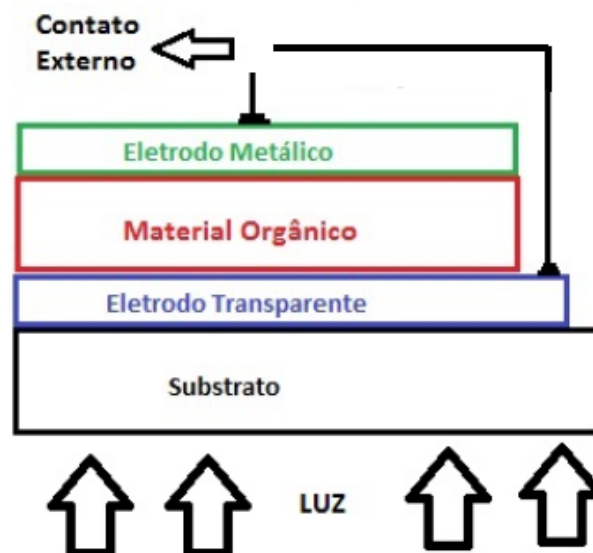
Uma das grandes diferenças entre as células solares inorgânicas e as orgânicas está nos processos após a absorção da luz solar. Para os materiais inorgânicos, a absorção de um fóton com energia maior que o *gap* do material leva diretamente à criação de um par elétron-buraco. Já para os materiais orgânicos,

esse processo é mais complicado, uma vez que a absorção de um fóton gera um estado excitado onde os dois portadores estão ligados pela atração Coulombiana, dando origem ao éxciton. Para que essa entidade se dissocie é necessária uma diferença de potencial (presente na interface entre o material doador e aceitador), o que introduz um passo intermediário no processo<sup>(9, 18)</sup>.

#### 1.4 FUNCIONAMENTO BÁSICO DE UMA FOTOCÉLULA ORGÂNICA

A estrutura básica de uma célula fotovoltaica orgânica está mostrada na Figura 1.7 abaixo:

**Figura 1.7** – Esquema básico de uma célula solar orgânica.



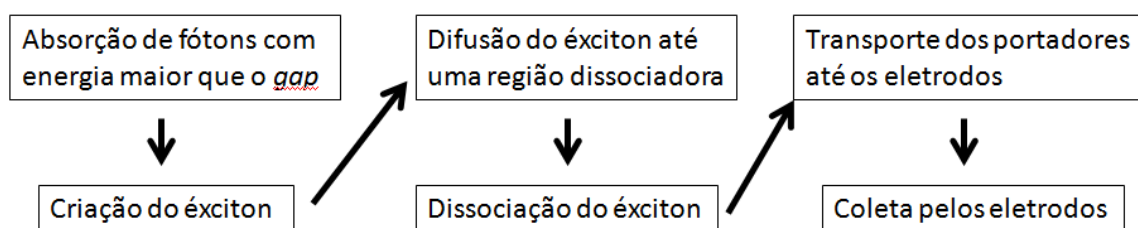
A luz, incidindo através do eletrodo transparente, geralmente uma camada de óxido de estanho dopado com índio (ITO) ou flúor (FTO), chega ao material orgânico onde os fótons com energia maior que o *gap* são absorvidos. Essa absorção promove um elétron de um nível ocupado (HOMO ou menor) para um nível desocupado (LUMO ou maior), deixando uma vacância (denominada buraco). Os portadores de carga então relaxam para os níveis LUMO e HOMO (menores energias) e então dão origem ao éxciton, cuja energia de ligação é da ordem de décimos de elétron-Volt.

Para que o dispositivo possa extrair os portadores livres, é necessário que o éxciton difunda até uma região onde ocorre a dissociação das

cargas. Essa dissociação acontece devido à presença de campos elétricos internos. Durante esse trajeto, há a possibilidade de ocorrer a recombinação dos portadores, levando à perda de cargas fotogeradas. O comprimento de difusão do éxciton é de aproximadamente 20 nm<sup>(3, 19)</sup>, o que determina qual deve ser a espessura adequada para os dispositivos (principalmente os do tipo bicamada). Uma vez separadas as cargas, é necessário que elas sejam transportadas aos seus respectivos eletrodos para que sejam posteriormente coletadas por eles. Para propiciar uma melhor coleta das cargas, é comum introduzir uma camada bloqueadora de elétrons (PEDOT:PSS, por exemplo) entre o ânodo e a camada ativa, e uma camada bloqueadora de buracos entre o cátodo e a camada ativa (LiF, por exemplo).

Podemos esquematizar a extração de corrente fotogerada pela célula da seguinte maneira (Figura 1.8):

**Figura 1.8** – Esquema básico do funcionamento de uma célula solar orgânica.

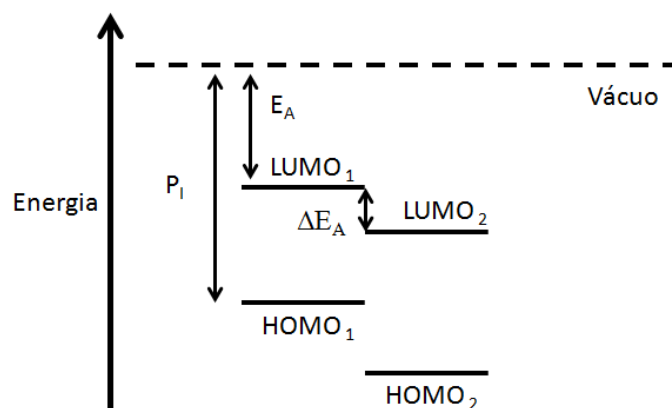


Em todos os passos há uma probabilidade de que os portadores recombinem e não cheguem aos seus respectivos eletrodos. As principais perdas são devido às correntes de fuga, defeitos e impurezas nos materiais, baixa mobilidade dos portadores e recombinação excitônica. Além disso, todos os fótons que não são absorvidos pela camada ativa também se somam às perdas.

A dissociação do éxciton se dá na interface entre os diferentes materiais que compõe a célula solar e, para facilitar a separação de cargas, é comum utilizar mais de um componente na camada ativa. A diferença de potencial que promove a separação do éxciton está relacionada às diferenças entre as eletroafinidades dos materiais (Figura 1.9). A eletroafinidade (EA) de um material é a energia necessária para inserir um elétron à molécula e o potencial de

ionização (PI) é a energia necessária para remover um elétron do estado fundamental da molécula e promovê-lo ao nível de vácuo.  $\Delta E_A$  é a diferença entre as eletroafinidades dos materiais.

**Figura 1.9** – Diagrama de energia para dois materiais semicondutores orgânicos quaisquer, com seus respectivos níveis HOMO e LUMO.



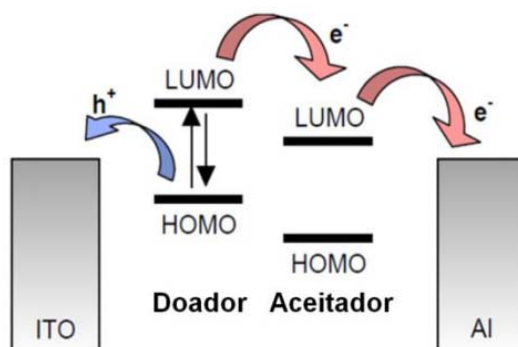
## 1.5 DIFERENTES ESTRUTURAS DAS CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

Diferentes estruturas são empregadas para promover a separação e extração de carga dos dispositivos fotovoltaicos.

### Heterojunção Bicamada<sup>(20-22)</sup>

Nesta estrutura há a sobreposição de dois materiais orgânicos (Figura 1.13a), um doador e outro aceitador, entre os eletrodos. Os fótons são absorvidos pela camada ativa inteira, mas somente aqueles que estão próximos (10-20 nm) à interface doador-aceitador serão dissociados, o que leva a uma grande perda de cargas fotogeradas. O que limita a eficiência de tal dispositivo é o comprimento de difusão do éxciton e seu tempo de vida. Como os materiais serão depositados um sobre o outro, preferencialmente os solventes devem ser diferentes. O éxciton, gerado pelo material absorvedor, difunde até a interface doador-aceitador e é dissociado de tal maneira que o elétron é transmitido ao LUMO do material aceitador e transportado até o eletrodo, como mostrado na Figura 1.10 abaixo.

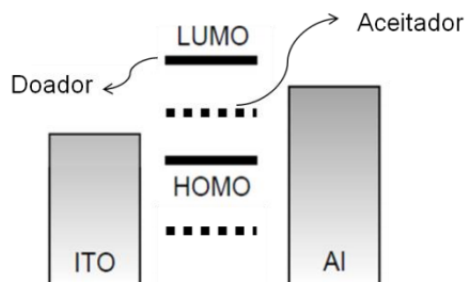
**Figura 1.10** – Representação dos níveis de energia de uma estrutura bicamada<sup>(9)</sup>.



**Heterojunção Bulk**<sup>(23-26)</sup>

Neste tipo de dispositivo, ambos materiais são diluídos no mesmo solvente e depositados em forma de uma única camada (Figura 1.13b). A grande vantagem dessa estrutura é a imensa área de contato entre as espécies doador e aceitador, possibilitando a rápida dissociação do éxciton. Um dos problemas é a formação de ilhas ao longo da camada ativa, que aprisionam os portadores de carga, pois não possuem contato direto com os eletrodos. Para que as cargas livres cheguem aos eletrodos é necessário que os materiais possuam uma boa mobilidade eletrônica, o que faz do PCBM e do P3HT escolhas padrão para a montagem de células dessa estrutura. O solvente escolhido para a *blenda* e a cristalinidade dos materiais também influenciam a eficiência do dispositivo<sup>(24)</sup>. Como os dois materiais estão na mesma camada, seus níveis energéticos são comumente representados da seguinte maneira:

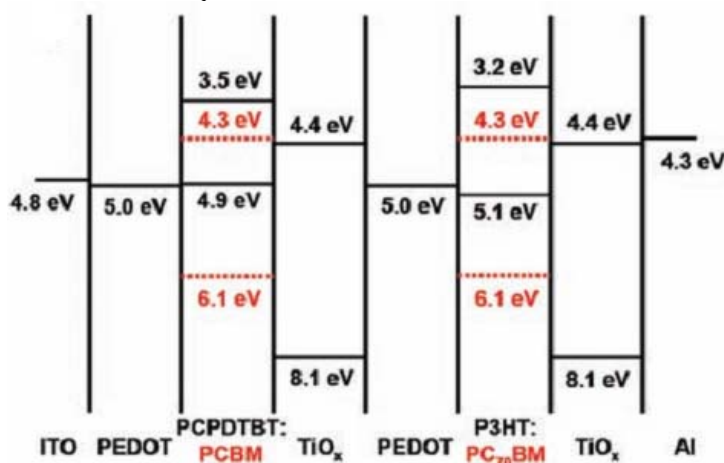
**Figura 1.11** – Representação dos níveis energéticos para uma heterojunção *bulk*.



**Células Tandem**<sup>(27-29)</sup>

Nessa estrutura, faz-se a introdução de uma camada intermediária que conecta duas diferentes células fotovoltaicas, como mostrado na Figura 1.12. A vantagem dessa estrutura é que o potencial de circuito aberto ( $V_{OC}$ ) do dispositivo final é a soma dos  $V_{OC}$  das células que o compõe e a absorção da luz se dá em ambas células. A extração de cargas é semelhante à de uma única célula<sup>(29)</sup>. Na camada intermediária ocorre a recombinação do elétron de uma célula e do buraco da outra, com a respectiva liberação de energia. É possível fazer um acoplamento de diversas células, chegando a valores extremamente altos de  $V_{OC}$  ( $\approx 7\text{ V}$ )<sup>(28)</sup>, mas isso não se reflete em uma eficiência extremamente alta. Por outro lado, You et al reportaram a construção de uma célula *tandem* polimérica com eficiência de 10,6%<sup>(27)</sup>.

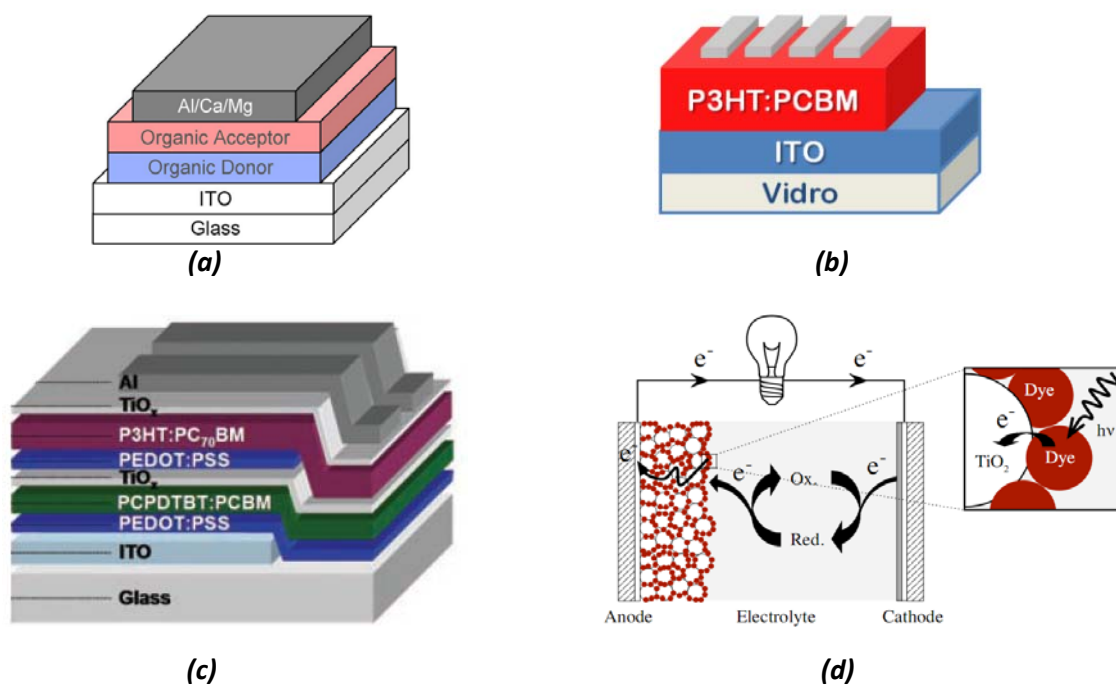
**Figura 1.12** – Níveis de energia para a célula *tandem* construída com uma camada de recombinação de  $\text{TiO}_x$ .



### Células Sensibilizadas por Corantes<sup>(30-31)</sup>

Desenvolvida por Gratzel e O'Regan em 1991<sup>(31)</sup>, essa célula é composta por um corante orgânico incorporado à uma nanoestrutura de um semiconductor inorgânico (geralmente  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZnO}$ ), com a presença de um eletrólito que serve como agente redutor e oxidante (Figura 1.13d). Essa estrutura recebeu grande atenção pois a eficiência do primeiro dispositivo foi de 7%, mas hoje o *record* se encontra em 11,4%<sup>(5)</sup>. Um dos principais problemas é que as maiores eficiências são obtidas com o uso de eletrólitos líquidos e isso requer um bom encapsulamento, o que estimula a pesquisa por eletrólitos sólidos<sup>(30)</sup>.

**Figura 1.13** – Diferentes estruturas para células solares. (a) bicamada; (b) *bulk*; (c) *tandem* <sup>(29)</sup>; (d) sensibilizada por corante, com um esquema de seu funcionamento.



## 2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados os principais métodos de deposição utilizados na fabricação de filmes finos orgânicos, o padrão AM 1.5, os parâmetros de caracterização elétricos, obtidos através da curva  $J \times V$ , e o circuito equivalente para uma fotocélula.

### 2.1 MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO

As seguintes técnicas são utilizadas para a deposição de filmes de materiais orgânicos e podem ser empregadas para a fabricação de células solares:

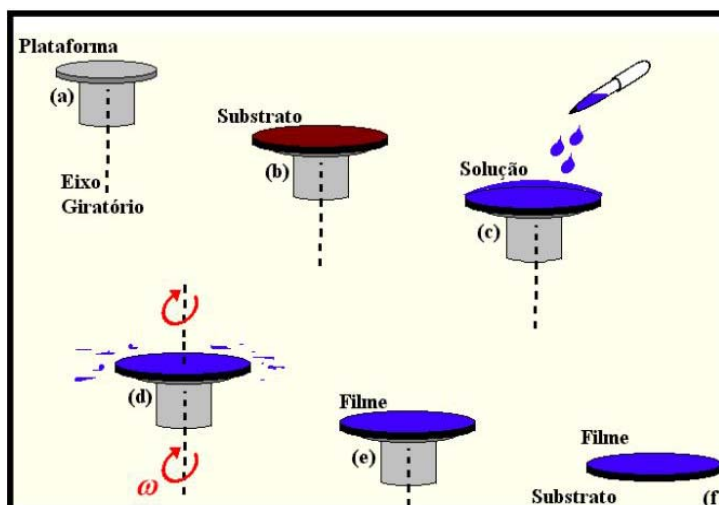
#### **Cast**

Esse procedimento consiste no gotejamento de uma pequena parcela da solução ( $\sim 100 \mu\text{L}$ ) do material a ser depositado no substrato. A eliminação do solvente ocorre através da evaporação, sem o auxílio de tratamentos térmicos. A única forma de controlar a espessura do filme é através do controle da quantidade gotejada. Isso faz com que as amostras geralmente fiquem muito espessas ( $>300 \text{ nm}$ ). O filme resultante não é homogêneo. Por isso esse método é mais empregado para a elaboração de amostras para análises das propriedades óticas do que para a construção de dispositivos. As amostras analisadas no capítulo 3 foram produzidas por essa técnica.

#### **Spin-Coating**

Essa técnica é rápida e produz filmes finos com certo controle de espessura. A solução do material desejado é gotejada em um substrato fixo à uma base giratória. Esse conjunto é posto para girar à rotações que variam entre 500 a 7000 rpm, por poucos segundos até alguns minutos. Durante a rotação, a solução é espalhada por todo o substrato e o excesso é eliminado. O filme resultante depende da velocidade e do tempo de rotação, da viscosidade da solução e das características do solvente. Um esquema está representado na Figura 2.1 abaixo. O material bloqueador de elétrons PEDOT:PSS é comumente depositado por essa técnica, assim como as *blendas* utilizadas nas heterojunções *bulk*<sup>(32-33)</sup>.

**Figura 2.1** – Esquema da técnica de *spin-coating*.



### Evaporação térmica resistiva

A deposição do eletrodo de alumínio é feita predominantemente por essa técnica. A evaporação térmica resistiva consiste da evaporação do material através de seu aquecimento em um ambiente em vácuo ( $\sim 10^{-6}$  mbar). A baixa pressão facilita a vaporização do composto, fazendo com que suas partículas se choquem e condensem no substrato sem colisões no caminho. Essa técnica permite um controle muito sensível da espessura do filme com o auxílio de uma microbalança. Eletrodos de ouro ou prata, camadas de LiF e de  $C_{60}$  também podem ser depositadas por essa técnica.

### Layer-by-Layer

A técnica *Layer-by-Layer* (LbL, Camada por camada) pode ser utilizada para incorporar outro material no composto desejado. Ela consiste na imersão do substrato em diferentes soluções, de tal maneira que os compostos são adsorvidos devido à atração eletrostática entre eles. Por isso, os materiais escolhidos devem compor um conjunto de soluções aniônica/catiônica. Os filmes produzidos nos capítulos 3, 4 e 6 foram produzidos por essa técnica. Para a deposição, utiliza-se o seguinte procedimento:

1. Imersão na solução A;
2. Retirada do excesso;
3. Imersão na solução B;

#### 4. Retirada do excesso;

O processo de eliminação (passos 2 e 4) pode ser feito através da imersão do substrato no solvente da solução, seguida pela secagem do mesmo utilizando jato de ar ou rotação do substrato. Essa técnica pode ser realizada manualmente ou com o auxílio de um braço robótico, como mostrado na Figura 2.2 abaixo.

**Figura 2.2** – Braço robótico para a deposição de filmes orgânicos pela técnica LbL.



A deposição por LbL permite um bom controle da espessura do filme, já que ela será determinada pelo número de repetições dos passos 1 a 4. Geralmente, cada repetição gera uma camada de poucos nanômetros ( $\sim 3$  nm)<sup>(34)</sup>.

## 2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES

Dentre as diversas características das células solares, é necessário adotar algumas como principais e, para que uma comparação fiel seja realizada, introduziu-se um padrão internacional chamado de AM 1.5, no qual as características elétricas das células são obtidas a partir de uma irradiação solar simulada.

### 2.2.1 Padrão AM 1.5

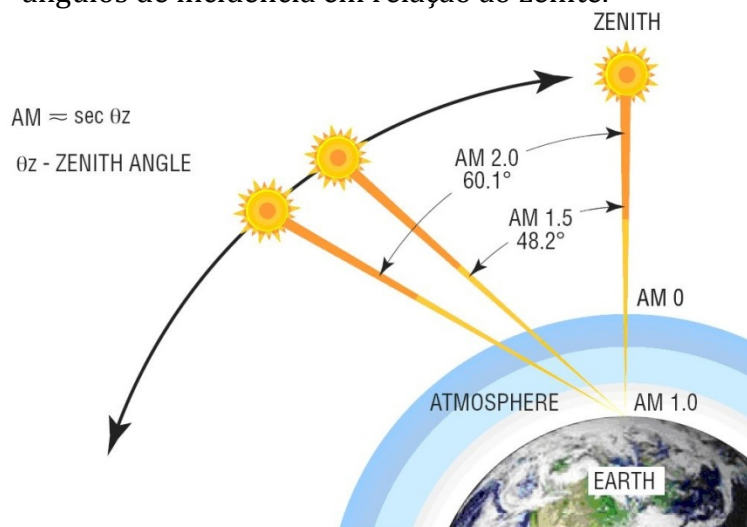
O termo *Air Mass* (Massa de ar, AM) é uma medida relativa utilizada em astronomia do caminho  $l$  que a luz de um objeto percorre através da atmosfera até o solo. Esse caminho é definido em relação ao mínimo caminho  $l_0$  da luz sob incidência normal<sup>(3)</sup>:

$$AM = \frac{l}{l_0} \quad (1)$$

Se a luz chega até a superfície da terra com um ângulo  $\theta_z$  em relação ao zênite, como mostrado na Figura 2.3, a massa de ar pode ser aproximada para:

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta_z)} \quad (2)$$

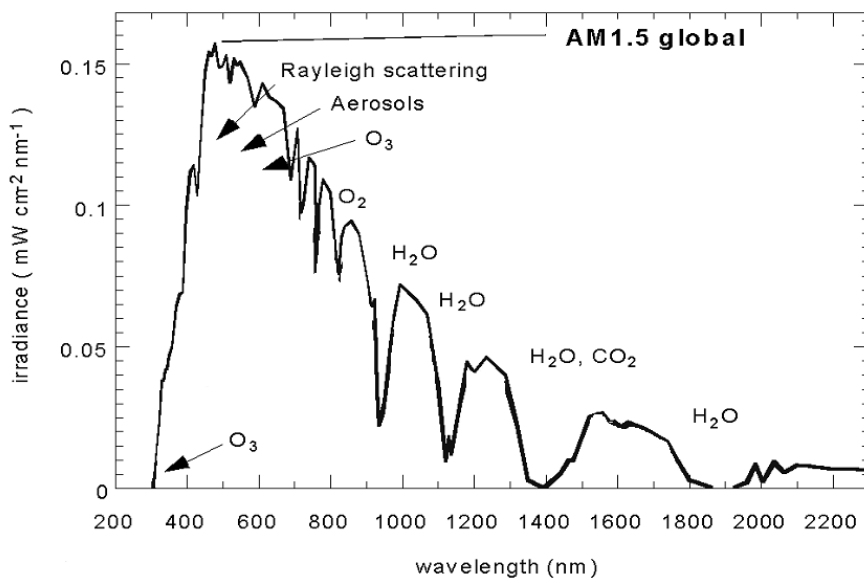
**Figura 2.3** – Relação entre os padrões AM 0, AM 1.0, AM 1.5 e AM 2.0 com os ângulos de incidência em relação ao zênite.



O espectro solar e a correspondente eficiência das células fotovoltaicas dependem do ângulo de incidência da luz solar, portanto esses valores variam com a posição na Terra no qual elas são medidas. Para evitar discordâncias, a caracterização de células solares é feita com o uso de equipamentos com fontes de luz que simulam o espectro na condição de AM 1.5, correspondente a uma incidência de 48,2° com o zênite. Para aplicações espaciais, fora da atmosfera, utiliza-se como padrão o AM 0.

Após a absorção e o espalhamento da luz pelos compostos da atmosfera, o espectro solar resultante é o mostrado na Figura 2.4<sup>(35)</sup>. Os principais agentes absorvedores são a água e oxigênio.

**Figura 2.4** – Irradiância por comprimento de onda da luz solar após passar pela atmosfera.

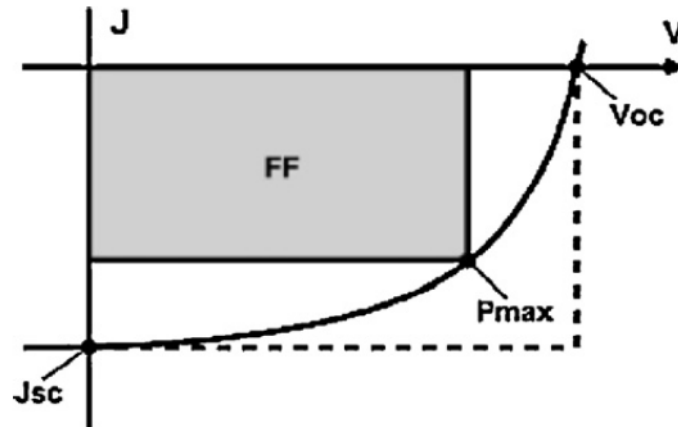


A incidência solar simulada corresponde a uma potência luminosa incidente de 1000 W/m<sup>2</sup>, ou 100 mW/cm<sup>2</sup>, equivalente a 1 Sol.

### 2.2.2 Parâmetros Elétricos

Os principais parâmetros que influenciam a eficiência de uma célula podem ser determinados através da curva JxV (densidade de corrente vs potencial, Figura 2.5) obtida no escuro (sem estimulação luminosa) e no claro (incidência no padrão AM 1.5).

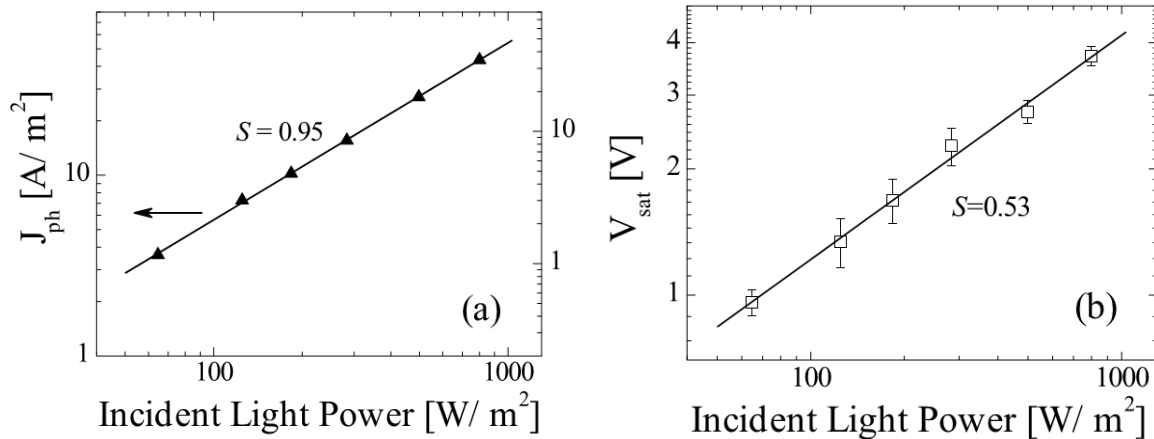
**Figura 2.5** – Curva característica JxV com incidência luminosa.  $J_{SC}$  é a densidade de corrente de curto circuito,  $V_{OC}$  é o potencial de circuito aberto e  $P_{MAX}$  é o maior valor de potência fornecida pela célula ( $J_{MAX} \cdot V_{MAX}$ ). FF corresponde ao fator de preenchimento<sup>(17)</sup>.



A tensão de circuito aberto  $V_{OC}$  é a tensão no qual nenhuma corrente flui através do circuito externo sob iluminação. No gráfico JxV, corresponde ao ponto no qual a densidade de corrente é nula. Esse potencial possui uma dependência linear com os níveis HOMO do material doador e LUMO do material aceitador, sendo muito próximo ao valor da diferença entre eles<sup>(17, 19)</sup>. Portanto, esse parâmetro é muito sensível às variações dos níveis de energia dos materiais<sup>(19)</sup>. O  $V_{OC}$  apresenta uma dependência com a intensidade luminosa, como mostrado na Figura 2.6b.

O valor máximo de corrente que flui pelo circuito quando nenhuma tensão está sendo aplicada em seus eletrodos é a densidade de corrente de curto circuito  $J_{SC}$ . Esse parâmetro é fortemente dependente da taxa de criação de éxcitons, fator que está ligado à quantidade de luz absorvida pela camada ativa. A dissociação dos éxcitons, a mobilidade dos portadores e as perdas devido à recombinação influenciam o valor de  $J_{SC}$ . No gráfico JxV esse valor corresponde ao ponto no qual a curva corta o eixo y.  $J_{SC}$  também apresenta uma relação com a intensidade luminosa, como mostrado na Figura 2.6a.

**Figura 2.6** – Dependência da intensidade luminosa de  $J_{sc}$  (a) e  $V_{oc}$  (b), com suas respectivas inclinações  $S$ . Adaptado de <sup>(36)</sup>.



Para um caso ideal, o formato da curva sob iluminação seria praticamente quadrado no quarto quadrante, mas devido às perdas e falhas de um dispositivo real, essa curva sofre alterações. Para determinar quão próximo do ideal a célula opera, utiliza-se o valor do *fill factor* FF (fator de preenchimento). Esse valor fornece a razão entre maior área possível dentro da curva real ( $J_{MAX} \cdot V_{MAX}$ ) e a área preenchida pela curva ideal ( $J_{sc} \cdot V_{oc}$ ):

$$FF = \frac{J_{MAX} V_{MAX}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (3)$$

A comparação entre diferentes células pode ser feita pela medida de eficiência, que corresponde à quantidade de potência elétrica gerada em razão de determinada potência luminosa incidente. A potência incidente segue o padrão de  $100 \text{ mW/cm}^2$ . A eficiência do dispositivo é dada por:

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_I} = \frac{J_{MAX} V_{MAX}}{P_I} = FF \frac{J_{sc} V_{oc}}{P_I} \quad (4)$$

onde  $P_I$  é a potência luminosa incidente e  $P_{MAX}$  é a potência máxima gerada pela célula.

Podemos também ter uma medida quantitativa da razão entre a quantidade de fótons que geraram corrente e a quantidade de fótons incidentes. Essa medida é o IPCE (*Incident Photon to Current Efficiency*, ou eficiência quântica externa). O IPCE é dependente do comprimento de onda da luz incidente, já que a camada ativa possui diferentes regiões de absorção e, portanto, seu valor pode variar bastante. Temos então que:

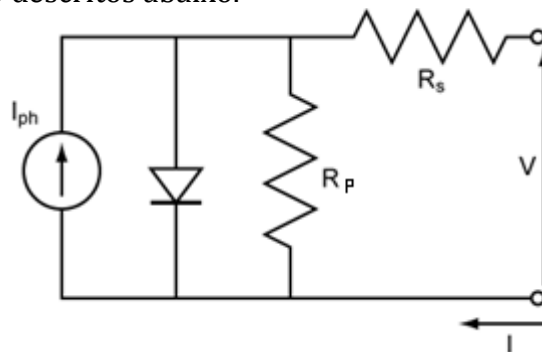
$$IPCE = \frac{N_C}{N_I} = 1240 \frac{J_{SC}}{h\nu} \quad (5)$$

onde  $N_C$  é o número de fótons que geraram corrente,  $N_I$  é o número de fótons incidentes,  $I_\lambda$  é intensidade da fonte ( $W/m^2$ ) e  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz incidente (em nm)<sup>(18)</sup>. O fator 1240 aparece quando utilizamos  $J_{SC}$  em  $\mu A/cm^2$ .

### 2.3 CIRCUITO EQUIVALENTE PARA A CÉLULA SOLAR

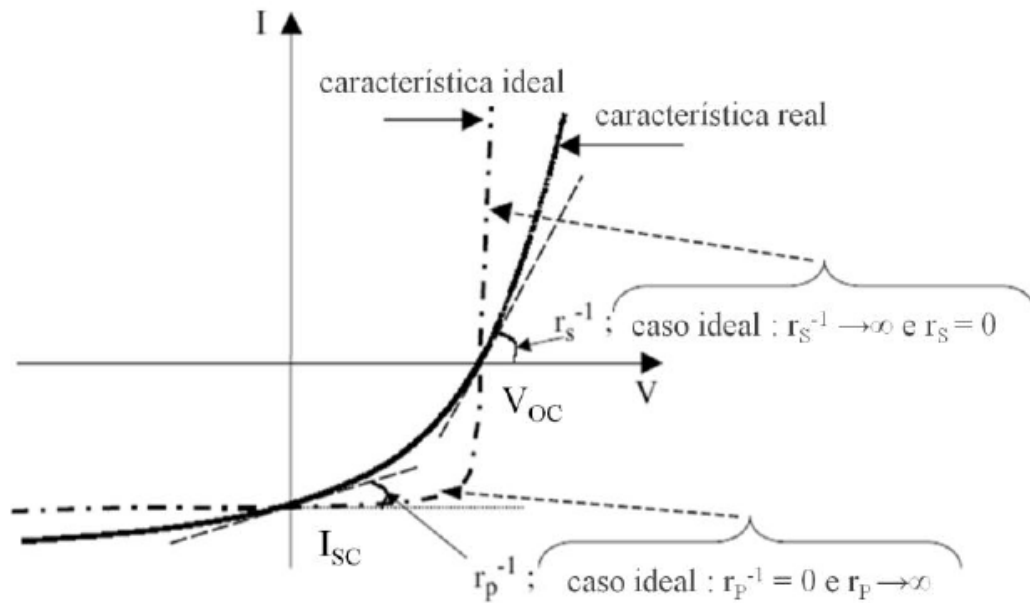
A Figura 2.7 contém um circuito equivalente para os dispositivos fotovoltaicos de maneira simples. Esse modelo permite caracterizar as perdas ocorrentes nas células, uma vez que os valores de  $R_S$  e  $R_P$  são proporcionais às inclinações apresentadas na curva  $J \times V$  (Figura 2.8).

**Figura 2.7** - Circuito equivalente de uma célula solar simplificado. Os elementos estão descritos abaixo.



A corrente  $I_{PH}$  representa a fotocorrente gerada sem a interferência das perdas do dispositivo. Essas perdas estão associadas às duas resistências do circuito. A resistência  $R_S$  está relacionada às diversas perdas existentes nos contatos entre os componentes da célula<sup>(9)</sup>. Como o caminho percorrido pelos portadores de carga também influencia o dispositivo, as perdas devido à espessura da camada ativa e devido à condutividade estão relacionadas à resistência  $R_S$ <sup>(18)</sup>.

**Figura 2.8** – Comparação entre as curvas características  $I \times V$  real e ideal. A inclinação da reta no ponto  $I_{SC}$  é proporcional a  $R_P^{-1}$  e a inclinação da reta no ponto  $V_{OC}$  é proporcional a  $R_S^{-1}$  (Extraído de <sup>(9)</sup>).



O diodo presente no circuito dá a forma à curva  $J \times V$ , e a resistência  $R_P$  está relacionada às perdas por recombinação em centros de dissociação<sup>(18)</sup>. Para um caso ideal, a resistência  $R_S$  seria nula, enquanto que o valor de  $R_P$  tenderia a infinito.

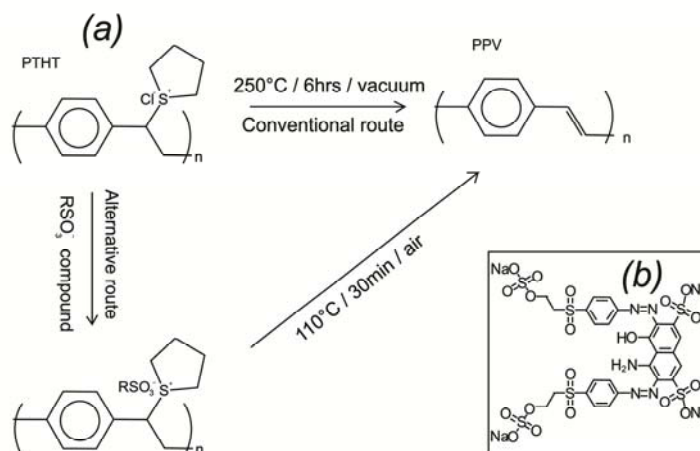
### 3 ESTENDENDO A ABSORÇÃO DO PPV

Neste capítulo apresentaremos as caracterizações realizadas nos filmes finos poliméricos produzidos com a técnica de LbL, buscando verificar se há a possibilidade de ampliar a faixa de absorção de luz visível dos filmes de PPV através da inserção de um corante. Dentre os diversos corantes utilizados, selecionamos aquele que apresentou a melhor resposta: o Reactive Black 5.

#### 3.1 INTRODUÇÃO

Dentre as técnicas disponíveis para a produção de filmes de PPV, a LbL permite a incorporação de outro material ao precursor poli(cloreto de tetrahidrotiofeno de xililideno) (PTHT). O material incorporado deve possuir a característica aniônica, permitindo que ele se ligue ao precursor (catiônico) através da atração eletrostática. Essa rota é diferente do método convencional de produção de PPV (Figura 3.1), onde o filme já depositado de PTHT passa por um tratamento térmico de 220°C por 6 horas durante o qual a ligação C-S é rompida e forma-se uma ligação dupla C=C, dando a característica conjugada ao polímero. A condutividade dos filmes produzidos por essa rota diminui devido à geração de um maior número de defeitos no polímero por causa das altas temperaturas utilizadas<sup>(37)</sup>.

**Figura 3.1** – (a) Rota convencional e alternativa para a produção de filmes de PPV. (b) Estrutura química do azocorante sintético Reactive Black 5.



Marletta e colaboradores<sup>(38)</sup> demonstraram que, ao incorporar um material aniônico no método LbL, é possível fazer a conversão para PPV utilizando um tratamento térmico menos agressivo e por um tempo menor. Os autores utilizaram o sal dodecilbenzenosulfônico (DBS) como material aniônico e mostraram que é possível realizar a conversão utilizando um tratamento de 115°C durante apenas 3 minutos. Esse sal apresenta um grupo lateral NaSO<sub>3</sub> que, em contato com a solução precursora, substitui o cloro presente na estrutura, fazendo com que a ligação C-S fique mais instável e seja mais facilmente rompida. A inserção de corantes com o grupo NaSO<sub>3</sub> também permite a conversão do PPV pela rota alternativa<sup>(39)</sup>.

Neste capítulo, analisamos a absorção em solução aquosa de 11 corantes sintéticos disponíveis no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica da UEL, e selecionamos aqueles que possuíam uma absorção em comprimentos de onda maiores que 550nm (que é o limite superior da banda de absorção do PPV). Após essa seleção, foram produzidos filmes finos de PPV utilizando a técnica LbL, de modo a verificar a influência do corante na conversão do polímero e a influência da proporção do corante Reactive Black 5 na curva de absorbância do material final.

### 3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram preparadas soluções aquosas utilizando água ultra pura (resistividade 18,2 M $\Omega$ /cm) dos corantes: Ponceau S; Sunset Yellow; Congo Red; Bordeaux R; Reactive Black 5; Indigo Carmine; Methyl Orange; Orange II; Orange G; Nitrazine Yellow e Naphthol Green B. Os corante, em pó, foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich (estruturas químicas no Apêndice B). As medidas de absorção UV-Vis por transmitância foram realizadas com o espectrômetro USB-4000 minispectrometer (Ocean Optics) utilizando uma lâmpada UV-Vis modelo DT-Mini-2-GS.

A absorção do PPV puro se extingue em aproximadamente 550 nm<sup>(34)</sup>, portanto selecionamos os corantes que apresentaram uma banda de absorção acima desse limite, que são: Reactive Black 5, Indigo Carmine, Naphthol Green B, Nitrazine Yellow e Bordeaux R.

Foram feitos filmes de PPV utilizando a técnica LbL, onde o substrato previamente limpo foi imerso nas soluções de PTHT e corante. Os substratos de vidro foram limpos primeiramente com uma lavagem utilizando detergente, seguida de dois banhos ultrassônicos de 15 minutos cada; o primeiro com acetona e o último com álcool isopropílico. Para a fabricação dos filmes, a solução do precursor PTHT foi diluída para a molaridade  $1,25 \times 10^{-3}$  M e cada corante teve sua solução feita em concentrações diferentes para que a proporção 1:1 mol/mol entre PTHT/corante fosse mantida. Utilizamos a seguinte sequência para a fabricação dos filmes:

1. Imersão em PTHT por 30 s;
2. Imersão em água ultra pura por 10 s;
3. Secagem (alta rotação) por 3 min;
4. Imersão em Corante por 30 s;
5. Imersão em água ultra pura por 10 s;
6. Secagem (alta rotação) por 3 min.

Esse procedimento gera uma bicamada e, para os filmes fabricados, esses passos foram repetidos 20 vezes, para gerar um filme com

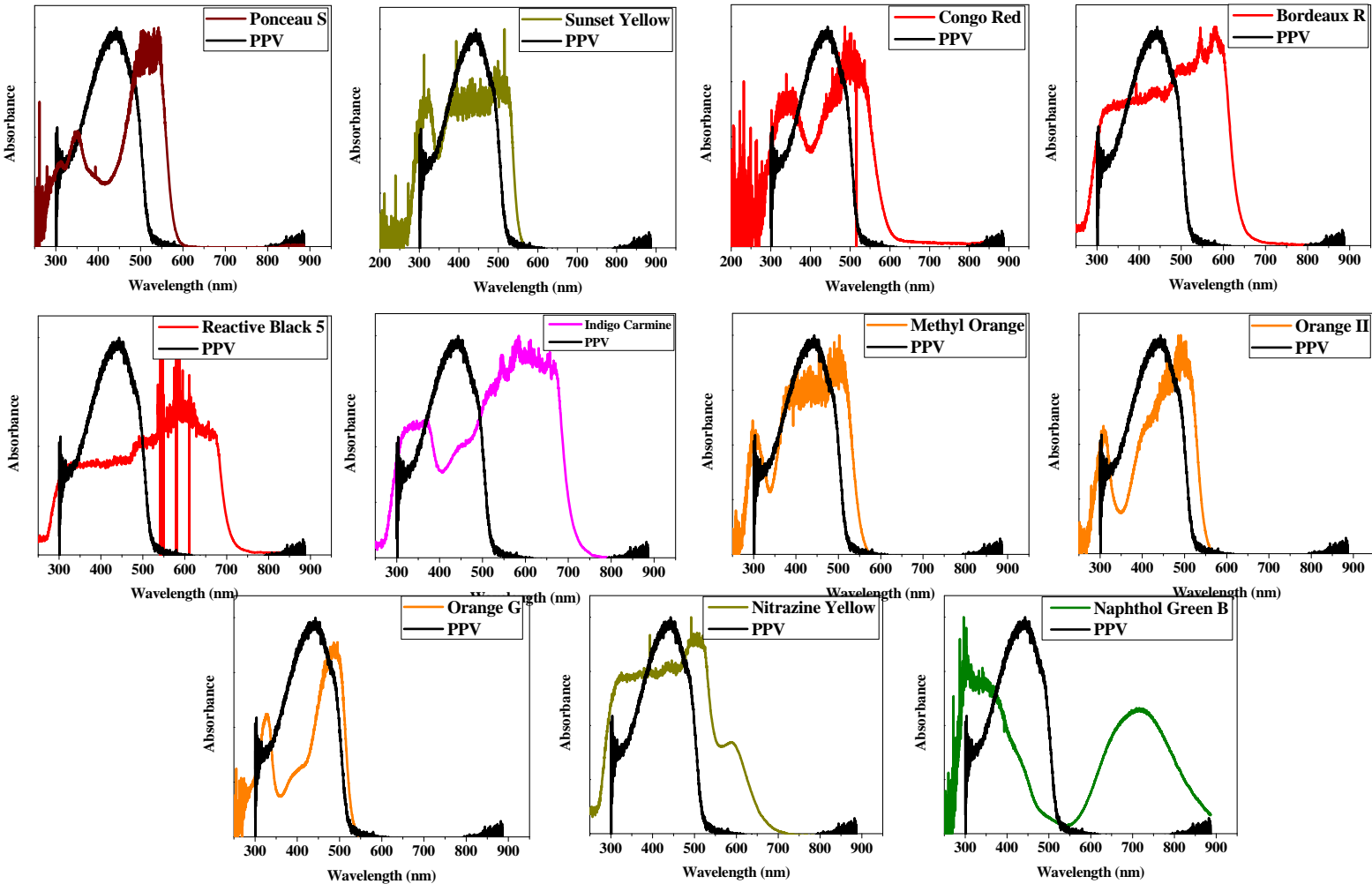
espessura em torno de 50 nm. Após esse processo, os filmes foram levados a um forno (construído no laboratório) para que a conversão térmica ocorresse. Os substratos ficaram por 30 minutos a uma temperatura de aproximadamente 110°C e em seguida a caracterização óptica foi realizada.

Com o intuito de verificar a dependência da razão PTHT/Corante para o Reactive Black 5, foram feitos três filmes por *cast* nas seguintes proporções: 1:1, 1:01 e 1:0,01 (mol/mol de PTHT/Corante). Nessa deposição, as soluções gotejadas nos substratos foram previamente elaboradas já nas devidas proporções e misturadas através de agitação magnética e ultrassom (15 minutos cada). Após o gotejamento, os substratos foram colocados em um local seco e escuro por um período de aproximadamente 24 horas para a evaporação do solvente. O tratamento térmico foi realizado em seguida. Logo após, foram medidas as curvas de absorvância dos filmes resultantes.

### 3.3 RESULTADOS E ANÁLISES

As medidas de absorção óptica obtidas para as soluções aquosas dos corantes sintéticos são mostradas na Figura 3.2, comparadas com a absorvância do filme de PPV puro.

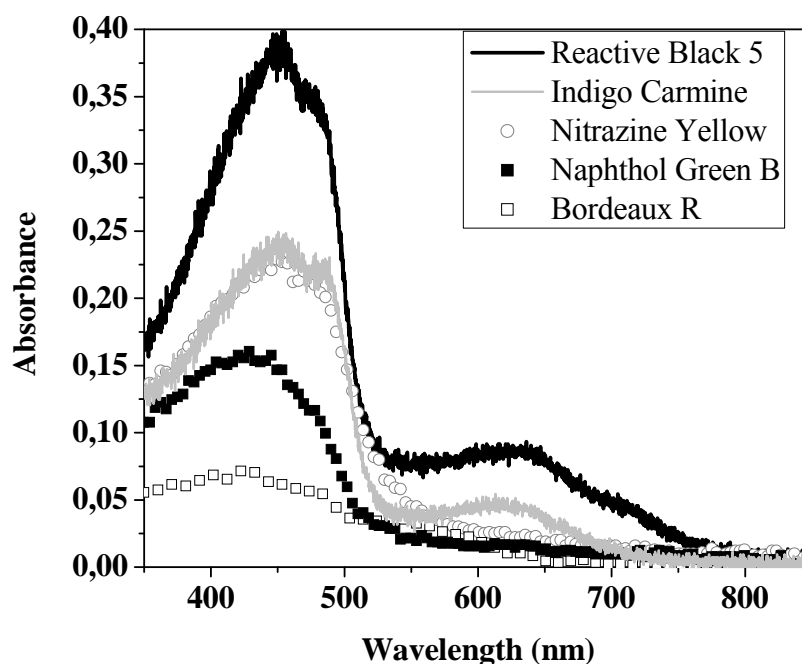
**Figura 3.2** – Absorbância UV-Vis dos corantes em solução aquosa, comparadas com a absorbância do filme de PPV puro. Da esquerda para a direita e de cima para baixo: Ponceau S, Sunset Yellow, Congo Red, Bordeaux R, Reactive Black 5, Indigo Carmine, Methyl Orange, Orange II, Orange G, Nitrazine Yellow e Naphthol Green B.



Como o PPV puro consegue absorver luz até aproximadamente 550 nm, foram escolhidos os corantes que possuíssem uma banda de absorção além desse ponto, com o intuito de capturar fótons com menores energias. Isso possibilitaria, em teoria, a produção de uma célula solar com maior valor de densidade de corrente de curto-circuito.

Os corantes selecionados foram: Reactive Black 5, Indigo Carmine, Naphthol Green B, Bordeaux R e Nitrazine Yellow. Filmes finos de PPV utilizando esses corantes através da técnica de LbL foram produzidos seguindo os passos descritos na Seção 3.2, e suas características ópticas são apresentadas na Figura 3.3:

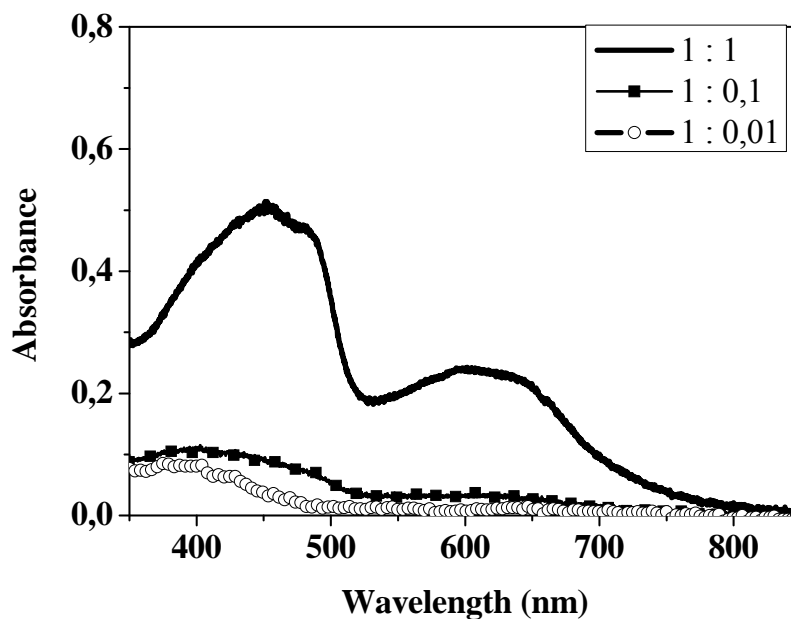
**Figura 3.3** – Absorbância em função do comprimento de onda para filmes LbL com 20 bicamadas dos corantes Reactive Black 5, Indigo Carmine, Nitrazine Yellow, Naphthol Green B e Bordeaux R.



Os máximos de absorbância em torno de 450 nm são “assinaturas” do PPV convertido<sup>(34)</sup>, mostrando que os corantes Reactive Black 5, Indigo Carmine e Nitrazine Yellow auxiliaram a conversão térmica do precursor. Mas os outros dois filmes (produzidos com Naphthol Green B e Bordeaux R) apresentaram os máximos em menores comprimentos de onda, mostrando que a conversão do polímero não foi tão eficiente. Dentre esses corantes, somente o Reactive Black 5 e o Indigo Carmine produziram filme com uma banda de absorção extra além de 550 nm. A amostra de PPV com Reactive Black 5 se destacou e o mesmo foi então adotado como corante padrão para as próximas análises. Outros testes, variando a concentração do corante, foram realizados com o Naphthol Green B, mas os filmes produzidos não apresentaram a banda de absorção extra após o tratamento térmico.

Para observar a influência da razão PTHT/Corante nas propriedades ópticas do PPV, foram fabricados três filmes por *cast* de PPV e a medida de absorbância em função do comprimento de onda é apresentada na Figura 3.4 a seguir:

**Figura 3.4** – Absorbância em função do comprimento de onda para diferentes proporções de PTHT/Corante.



A proporção 1:1 se mostrou mais eficiente no auxílio da conversão térmica do PPV. As outras duas proporções não produziram filmes com comprimento de conjugação grande pois, para que isso aconteça, é necessário que o grupo  $\text{SO}_3^-$  presente no corante substitua o  $\text{Cl}^-$  presente no precursor, possibilitando a conversão a baixas temperaturas. Para as proporções 1:0,1 e 1:0,01 (mol/mol) a quantidade de moléculas de Reactive Black 5 não foi suficiente para proporcionar uma substituição efetiva do contraíon, e assim a conversão térmica não pode ser evidenciada nessa análise.

O azocorante Reactive Black 5 na proporção 1:1 mol/mol foi selecionado para as discussões realizadas no restante da dissertação.

## 4 ABSORÇÃO VS. EFICIÊNCIA DA CÉLULA

Neste capítulo a influência da alteração nas propriedades elétricas, devido à presença do corante Reactive Black 5, foram investigadas para um dispositivo bicamada cuja camada ativa foi baseada em PPV e fulereno.

### 4.1 INTRODUÇÃO

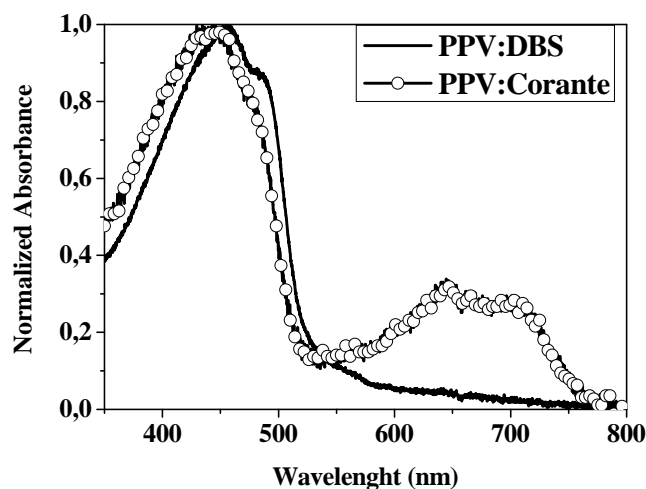
No capítulo introdutório foi discutido que o primeiro processo para a geração de corrente elétrica pela célula é a absorção do fóton solar incidente. Quanto maior for a quantidade de fótons absorvidos, maior será a quantidade de éxcitons criados, o que resulta em uma maior quantidade de éxcitons dissociados na interface doador/aceitador, levando por fim a uma maior quantidade de portadores de cargas livres que são coletados pelos eletrodos. Em outras palavras, quanto maior for a absorção da camada ativa, maior poderá ser a densidade de corrente, o que pode levar a uma melhor eficiência do dispositivo.

Para verificar a influência do corante em um dispositivo real, foram produzidas duas células solares orgânicas com a estrutura bicamada:

1. ITO / PEDOT:PSS / PPV:DBS / C<sub>60</sub> / Al
2. ITO / PEDOT:PSS / PPV:Corante / C<sub>60</sub> / Al

A estrutura produzida com o sal DBS resulta numa camada ativa com absorbância na mesma região que o PPV, ou seja, com limite em torno de 550 nm (vide Figura 4.1). A outra célula foi fabricada utilizando o corante Reactive Black 5. Os procedimentos de preparação foram os mesmos para ambas as amostras.

**Figura 4.1** – Absorbância normalizada em função do comprimento de onda para as camadas ativas dos dispositivos com e sem corante.



Fica evidente, pela análise da Figura 4.1, a banda de absorção extra gerada com o emprego do corante.

Para a confecção dos dispositivos, a deposição das camadas de PEDOT:PSS e PPV foram realizadas no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica da Universidade Estadual de Londrina. A deposição da camada de C<sub>60</sub> e Al por evaporação térmica resistiva, as caracterizações elétricas, como IPCE e curva JxV, e as medidas de espessura dos filmes foram feitas no Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados na Universidade Federal do Paraná, em Curitiba.

## 4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

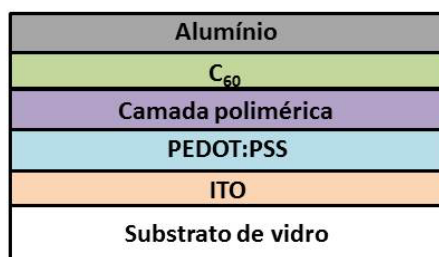
Os substratos de vidro com ITO (resistividade superficial =15Ω/sq) foram limpos primeiramente com detergente e depois foram ultrassonificados em acetona e álcool isopropílico durante 15 minutos cada. Uma pequena região do ITO foi corroída com pó de zinco e ácido clorídrico para evitar o curto-circuito entre ITO e o alumínio. A parte que não foi corroída foi protegida com uma camada de esmalte comum.

Após a limpeza dos substratos de ITO corroídos, uma fina camada transportadora de buracos de PEDOT:PSS foi depositada por *spin-coating* através do gotejamento de 100μL mantendo a amostra a uma rotação de 3000 rpm por 60

segundos. O filme resultante passou por um tratamento térmico de 100°C por 30 minutos. Para eliminar o polímero da superfície utilizamos um cotonete embebido em água ultra pura.

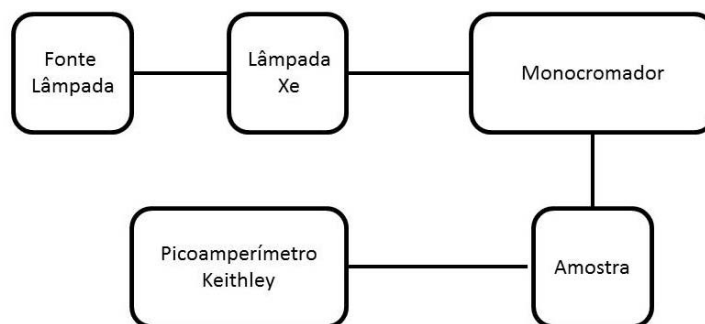
A camada polimérica de 30 bicamadas foi depositada utilizando os mesmos procedimentos descritos na seção 2.2, mantendo a proporção 1:1 mol/mol entre PTHT/Corante (ou DBS). O fulereno, composto aceitador de elétrons, foi depositado por evaporação térmica resistiva em uma metalizadora com o auxílio de uma máscara metálica. A espessura desta camada foi de aproximadamente 30 nm. Uma camada de 60 nm de alumínio foi depositada pelo mesmo processo sem que as amostras fossem retiradas da evaporadora, diminuindo assim as chances de oxidação. Ambas as evaporações foram iniciadas quando a câmara estava a uma pressão de aproximadamente  $6 \times 10^{-6}$  mbar. A espessura do fulereno foi controlada durante a deposição com o auxílio de uma microbalança. A estrutura do dispositivo está mostrada abaixo:

**Figura 4.2** – Estrutura das células elaboradas nesse capítulo



Para a medida de espessura utilizou-se o perfilômetro modelo Dektak 150 da Veeco. Anteriormente à medida, fez-se um risco na amostra para evidenciar a diferença entre as camadas depositadas.

Para a medida de eficiência quântica externa utilizou-se o seguinte esquema:

**Figura 4.3** – Esquema para a medida de IPCE

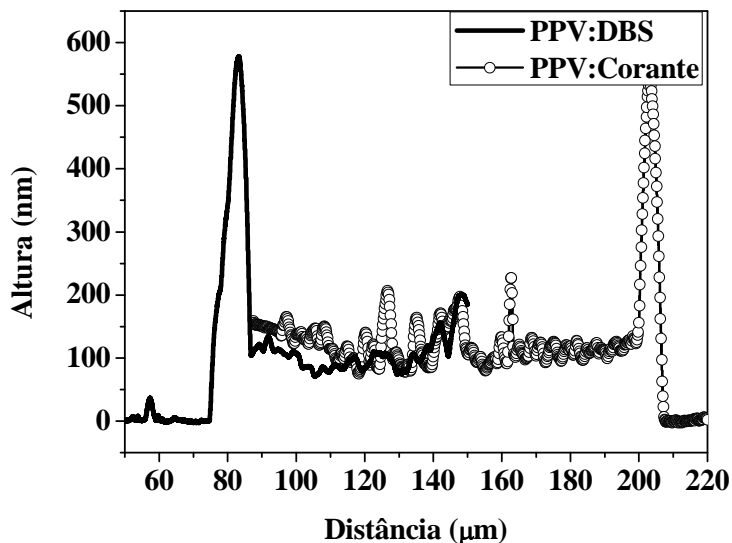
Onde os diferentes comprimentos de onda eram incididos na amostra e a resposta elétrica era medida pelo picoamperímetro.

Para realizar a medida da curva  $J \times V$ , retira-se o monocromador e introduz-se um filtro correspondente ao padrão AM 1.5. A potência incidente também deve seguir os padrões já estabelecidos de  $100 \text{ mW/cm}^2$ .

#### 4.3 RESULTADOS E ANÁLISES

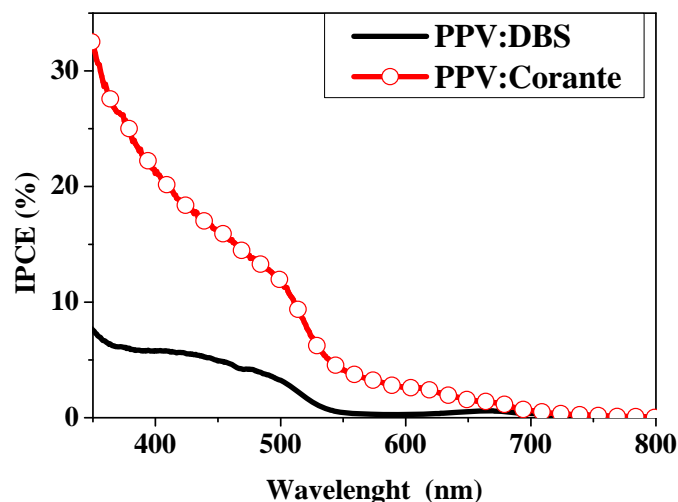
As espessuras da camada ativa obtidas pelo método LbL estão mostradas na Figura 4.4. As duas células possuem uma espessura da camada ativa em torno de  $100 \text{ nm}$ , o que é um valor padrão para os dispositivos apresentados na literatura<sup>(40-41)</sup>. Vemos também que as duas camadas ativas são muito rugosas, fato evidenciado pelos constantes vales e picos na curva de perfilometria. Essa não homogeneidade da superfície da camada ativa é um fator prejudicial à eficiência da célula, já que isso resulta em uma cobertura não muito eficiente do contato de alumínio, favorecendo sua oxidação.

**Figura 4.4** – Perfilometria das amostras com e sem corante. Os picos são referentes ao acúmulo de material devido ao risco.



As células fabricadas apresentaram uma grande diferença na medida de eficiência quântica externa, mostradas na Figura 4.5. A amostra com corante proporciona uma maior absorção dos fótons incidentes, sendo esse um dos fatores responsáveis pelo aumento na quantidade de pares e-h que são convertidos em corrente elétrica. Esse aumento de IPCE da fotocélula com corante também pode ser atribuído à menor recombinação dos portadores de carga e à maior mobilidade dos mesmos na camada ativa. O corante também pode propiciar uma maior superfície de contato com o material aceitador,  $C_{60}$ , o que influencia na medida de IPCE.

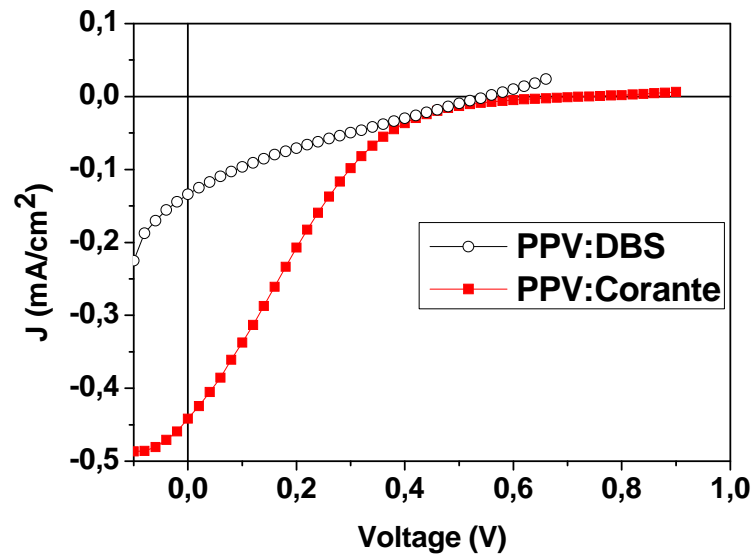
**Figura 4.5** – IPCE em função do comprimento de onda para as amostras com e sem corante.



A amostra com corante possui um IPCE de cerca de 30% em comprimentos de onda em torno de 350 nm, enquanto que a célula com DBS não atinge o nível de 10%. Especialmente na região acima de 550 nm, vemos que a banda extra do corante proporciona uma apreciável coleta e conversão de fótons, ao contrário do dispositivo com DBS. Em aproximadamente 550 nm há uma queda no IPCE, e isso denota claramente a transição entre as duas regiões de absorção: a polimérica e a referente ao corante.

Essa diferença entre as amostras também é verificada na medida das curvas JxV (Figura 4.6), mostrando que a incorporação do corante leva a uma melhoria no desempenho do dispositivo. A principal evidência dessa melhoria está na densidade de corrente, que está intimamente ligada aos processos de absorção, dissociação e condução.

**Figura 4.6** – Curva características  $J \times V$  para os dispositivos com PPV:DBS e PPV:Corante.



A Tabela 4.1 abaixo contém os parâmetros característicos das duas células solares orgânicas:

**Tabela 4.1** – Parâmetros fotovoltaicos referentes às amostras de PPV:DBS e PPV:Corante.

	PPV:DBS	PPV:Corante
<b>Espessura</b>	≈ 100 nm	≈ 100 nm
<b>J<sub>sc</sub></b>	-0,13 mA/cm <sup>2</sup>	-0,44 mA/cm <sup>2</sup>
<b>V<sub>oc</sub></b>	0,55 V	0,77 V
<b>FF</b>	21%	12%
<b>η</b>	0,015%	0,042%
<b>R<sub>s</sub></b>	5 KΩcm <sup>2</sup>	45 KΩcm <sup>2</sup>
<b>R<sub>p</sub></b>	3 KΩcm <sup>2</sup>	950 Ωcm <sup>2</sup>

As eficiências das células indicam que o dispositivo com corante é aproximadamente 3 vezes mais eficiente que o produzido com DBS. No entanto, apesar do incremento na  $J_{sc}$  e no  $V_{oc}$ , vemos que o *fill factor* e os valores de  $R_s$  e  $R_{sh}$  são melhores para o dispositivo com DBS (Caso ideal:  $FF = 100\%$  ;  $R_s = 0$  ;  $R_p = \infty$ ). A resistência em série está associada às perdas devido à baixa mobilidade dos portadores de carga e perdas ao longo do caminho percorrido pelos mesmos. Já a

resistência em paralelo está associada às perdas devido a correntes de fuga e recombinação excitônica.

Em conclusão, apesar do aumento considerável na densidade de corrente devido ao incremento na absorção dos fótons, o dispositivo com corante apresentou mais perdas. Como ambas células são de estrutura bicamada, somente os éxcitons gerados perto da interface são dissociados. Uma estrutura do tipo heterojunção *bulk* poderia ser utilizada para obter um maior contato entre as espécies doadoras (PPV) e aceitadoras (C<sub>60</sub>).

## 5 ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓTICAS DE FILMES DE PPV:CORANTE:TiO<sub>2</sub>

Os materiais poliméricos que formam a camada de ativa de dispositivos fotovoltaicos orgânicos são em sua grande maioria dissolvidos em solventes orgânicos, como clorofórmio, tolueno, diclorobenzeno, etc. Tais solventes são poluentes e portanto prejudiciais ao meio ambiente. Uma alternativa é fabricar células solares cujos componentes sejam solúveis em água. Neste capítulo apresentaremos um estudo das propriedades óticas da mistura PPV:Corante com a introdução de nanopartículas de dióxido de titânio, que atuam como material aceitador de elétrons em células solares híbridas à base de água.

### 5.1 INTRODUÇÃO

O interesse nas nanopartículas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) está muito associado à fabricação de células sensibilizadas por corante, nas quais esse semicondutor inorgânico atua como material aceitador de elétrons<sup>(42)</sup>. Nessas células, a fase cristalina do TiO<sub>2</sub> que mais se adequa às necessidades desse tipo de dispositivo é a anatase, enquanto que a fase rutilo e brucita (outras fases cristalinas do TiO<sub>2</sub>) possuem outras aplicações, como por exemplo no processo de fotodegradação de agentes poluidores.

Uma das características mais buscadas na anatase é a possibilidade de se construir um filme nanoparticulado, permitindo uma interface muito maior entre os componentes doadores e aceitadores. Nesse estudo, foi utilizado um pó de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> composto por 70% da fase anatase e 30% da fase rutilo, introduzido a diversas soluções de PTHT/Corante para estudarmos a influência desse semicondutor nas propriedades óticas dos filmes produzidos com essa mistura aquosa. Foi investigado como a absorção, fotoluminescência e os espectros Raman dos filmes finos produzidos são alterados conforme a quantidade de nanopartículas aumenta. Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram feitas para avaliar a morfologia dos filmes.

## 5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Todas as soluções e filmes foram preparados utilizando condições ambientes e água ultrapura (resistividade 18.2 M $\Omega$ /cm) como solvente. O pó de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foi obtido da empresa Evonik-Degussa (P25 Aeroxide) e possui partículas com diâmetro médio de aproximadamente 20 nm. A proporção entre PTHT e Reactive Black 5 foi mantida em 1:1 mol/mol. A concentração da solução de TiO<sub>2</sub> utilizada foi de 2 mg/mL. Todas soluções foram primeiramente agitadas magneticamente por 15 minutos e depois colocadas em banho ultrassônico por mais 15 minutos.

Com as soluções de PTHT/Corante e TiO<sub>2</sub> prontas, foram selecionadas diversas proporções dos mesmos para produzir os filmes. Antes da deposição, as novas soluções foram novamente agitadas e ultrassonificadas.

As amostras produzidas através da técnica de *cast* são:

- a) 100  $\mu$ L PTHT/Corante;
- b) 100  $\mu$ L PTHT/Corante + 10  $\mu$ L TiO<sub>2</sub>;
- c) 100  $\mu$ L PTHT/Corante + 50  $\mu$ L TiO<sub>2</sub>;
- d) 100  $\mu$ L PTHT/Corante + 200  $\mu$ L TiO<sub>2</sub>.

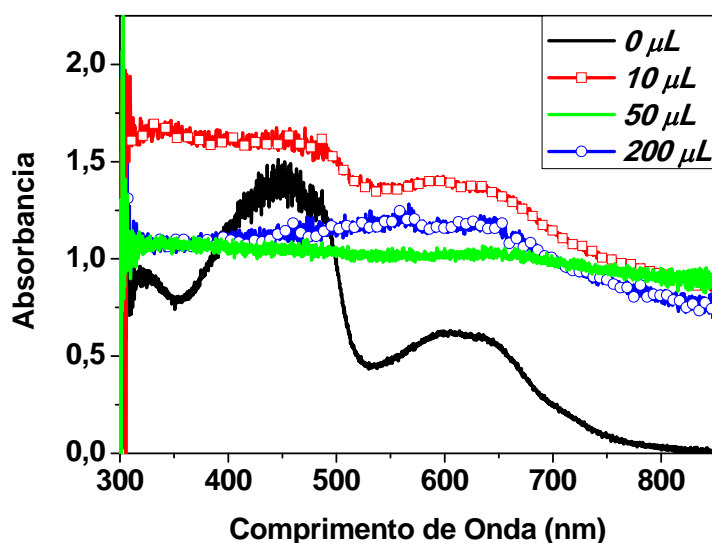
Essas quantidades foram gotejadas em substratos de vidro limpos e protegidas da luz pelo período de 24 horas para que a água evaporasse. Após esse período, a conversão térmica do polímero foi realizada por 30 minutos a 110°C.

A medida de absorção foi realizada utilizando os mesmos equipamentos descritos na seção 3.2. Para as medidas de fotoluminescência utilizou-se um laser de estado sólido ( $\lambda = 405$  nm) com o mesmo espectrômetro, em baixo vácuo ( $\approx 10^{-2}$  mbar). Os espectros Raman foram obtidos com o espectrômetro portátil Raman Advantage 532®, excitado em 532 nm. Para remover a fluorescência do filme nas medidas de Raman, utilizou-se o *software* NuSpec da Delta Nu. As medidas de MEV foram obtidas com o aparelho FEI Quanta 200 SEM, e para que as imagens pudessem ter uma boa resolução, primeiramente uma fina camada de ouro ( $\approx 40$  nm) foi depositada com o auxílio do Bal-Tec SCD OSO sputter coater.

### 5.3 RESULTADOS E ANÁLISES

Devido à opacidade dos filmes produzidos, as medidas de absorção dos filmes com  $\text{TiO}_2$  ficaram comprometidas, já que essa técnica baseia-se na análise do feixe de luz transmitido. Esses resultados estão evidenciados na Figura 5.1 abaixo:

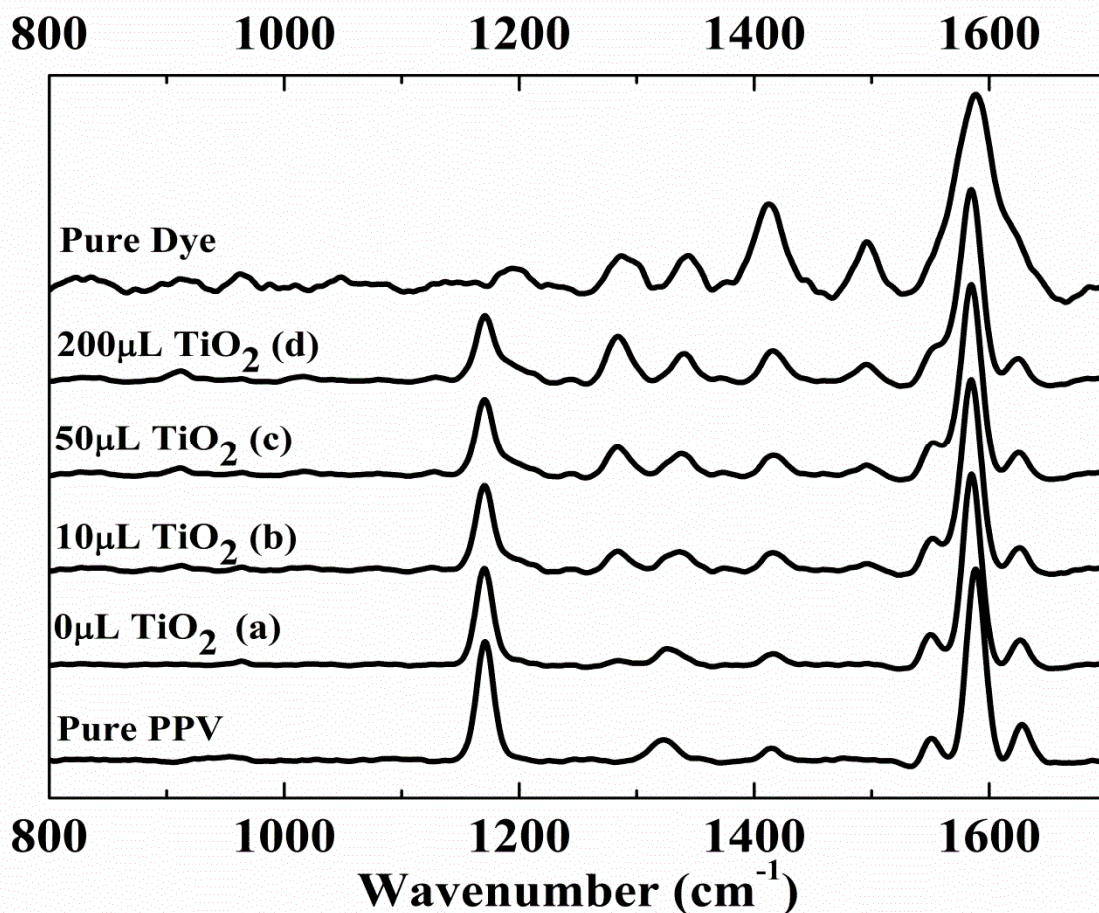
**Figura 5.1** - Absorbância em função do comprimento de onda para as amostras com 0, 10, 50 e 200  $\mu\text{L}$  de  $\text{TiO}_2$ .



A amostra com menor quantidade de  $\text{TiO}_2$  (linha vermelha com quadrados) possui um pico de absorção em torno de 330 nm, que é referente às nanopartículas do semicondutor inorgânico.

Os espectros de Raman dos filmes produzidos, do PPV puro e do Corante puro estão mostrados na Figura 4.2. Os dois espectros extras servem como base para análise dos outros espectros, já que eles não possuem influência de nenhum outro tipo de substância.

**Figura 5.2** – Espectro Raman das amostras. Os picos referentes à anatase e rutilo só aparecem em torno de  $600\text{ cm}^{-1}$ .



Cada pico do espalhamento Raman está associado a uma vibração molecular e essas atribuições estão mostradas na Tabela 5.1 abaixo.

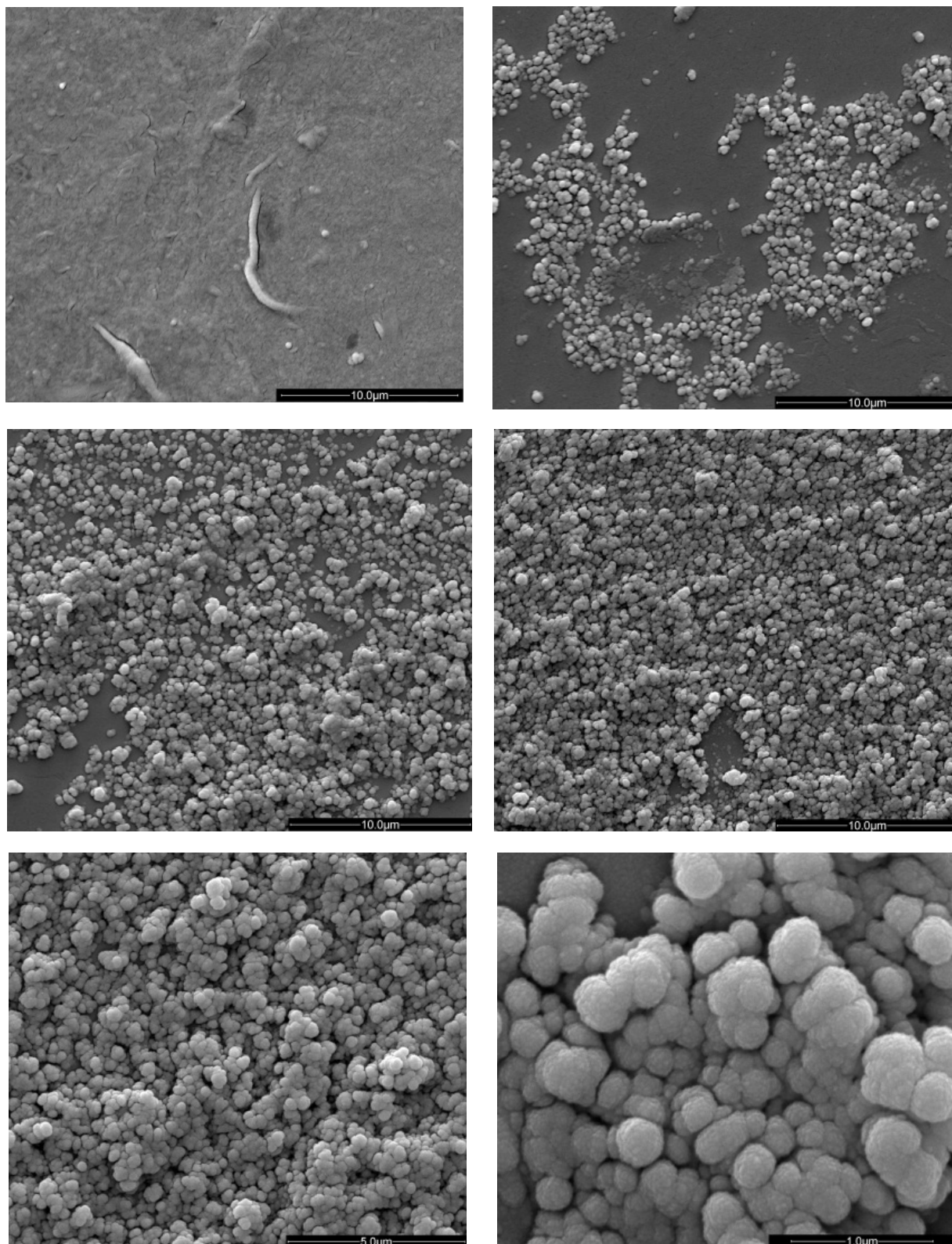
**Tabela 5.1** – Atribuição dos picos mais importantes dos espectros de Raman<sup>(43-45)</sup>.

Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição <sup>(43-45)</sup>
1170	Alongamento C-C + Curvatura C-H do anel fenil
1284	Alongamento C=C do grupo naftaleno
1323	Alongamento C=C + Curvatura C-H do grupo vinil
1496	Vibração C-N
1550	Alongamento C=C do anel fenil
1585	Alongamento C-C do anel fenil
1625	Alongamento C=C do grupo vinil

Os picos em  $1284\text{ cm}^{-1}$  e  $1496\text{ cm}^{-1}$  são exclusivos do Corante, já que o grupo naftaleno e a ligação C-N só são presentes na estrutura do Reactive Black 5. A introdução das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  leva a um aumento na intensidade desses picos, sugerindo que mais partículas de corante permanecem intactas após o tratamento térmico e, portanto, não estão participando da troca química necessária para a conversão do PTHT a baixas temperaturas. Isso também é claro quando observamos o comportamento do pico em  $1170\text{ cm}^{-1}$ , que é exclusivo do PPV. Sua intensidade diminui conforme a quantidade de  $\text{TiO}_2$  aumenta, mostrando que o filme está menos convertido. De uma maneira geral, conforme a quantidade de  $\text{TiO}_2$  aumenta, diminui a contribuição dos picos referentes ao PPV e aumenta a contribuição dos picos referentes ao corante.

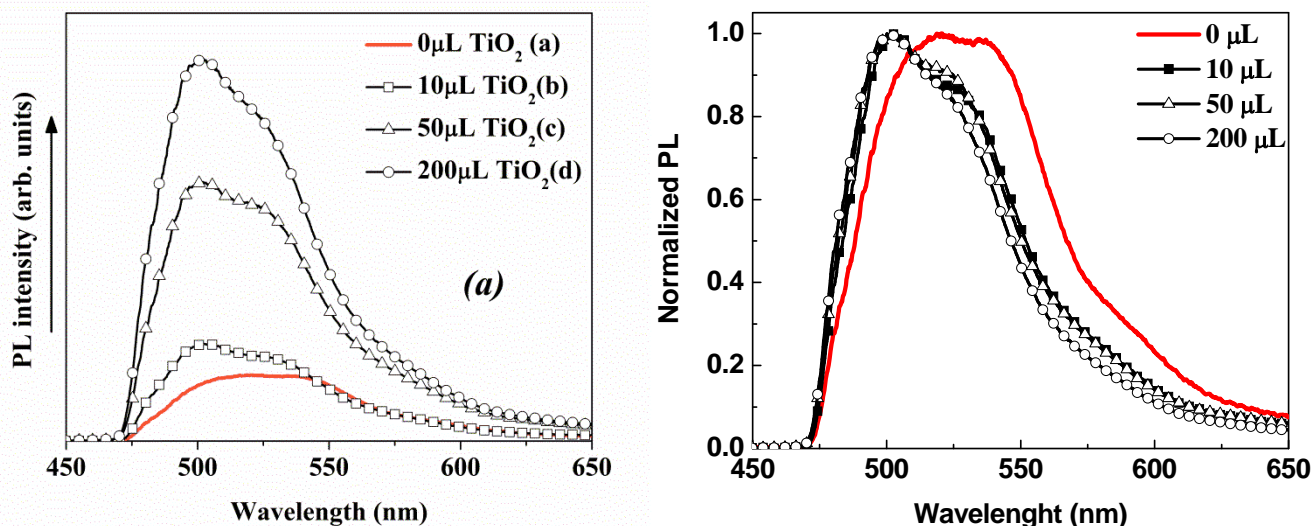
Acreditamos que o corante esteja adsorvendo na superfície extremamente rugosa do filme de  $\text{TiO}_2$ . As pequenas partículas de aproximadamente 20 nm de diâmetro formam grandes aglomerados de aproximadamente 200 nm, como é evidenciado nas imagens abaixo (Figura 5.3). O número desses aglomerados é proporcional à quantidade de  $\text{TiO}_2$  introduzida no filme, como já era de se esperar. Embora esses grandes aglomerados não sejam ideais para os dispositivos de heterojunção bulk, o polímero pode penetrar essa matriz e ter um contato substancial com o semiconductor inorgânico, o que é importante para a rápida dissociação do éxciton.

**Figura 5.3** – Imagens de MEV das amostras. Da esquerda para direita, amostras com: 0, 10, 50 e 200  $\mu\text{L}$  de  $\text{TiO}_2$  com barra de 10  $\mu\text{m}$ . As imagens da última linha são da amostra com 200  $\mu\text{L}$  com maiores magnificações (5  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ ).



A presença do semicondutor inorgânico interfere também nos espectros de fotoluminescência, como mostrado na Figura 5.4. As amostras com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  apresenta uma fotoluminescência com *blue-shift* de aproximadamente 17 nm. Ao mesmo tempo, a intensidade da fotoluminescência é significativamente alterada com a introdução das nanopartículas, aumentando cerca de 7 vezes comparando a amostra *d* e *a*. Isso já foi observado em outros trabalhos utilizando diferentes materiais misturados ao PPV<sup>(46-48)</sup>.

**Figura 5.4** - (a) Espectro de fotoluminescência das amostras; (b) espectros normalizados. A amostra sem  $\text{TiO}_2$  está evidenciada em vermelho para facilitar a compreensão dos dados.



De acordo com os trabalhos de Son e colaboradores<sup>(49)</sup> e Zhang e colaboradores<sup>(50)</sup>, a quebra no comprimento de conjugação do PPV leva a um aumento da intensidade de fotoluminescência. No trabalho de Son e colaboradores, os autores introduziram conexões *cis* nas cadeias de PPV. Essas conexões interrompem a conjugação e interferem no empacotamento das cadeias poliméricas, resultando em um ganho de fotoluminescência. Zhang e colaboradores realizaram vários tratamentos térmicos no precursor do PPV usando diferentes temperaturas. Os autores observaram que à medida que a temperatura aumenta, a intensidade da fotoluminescência diminuía, indicando que o PPV parcialmente conjugado possui uma fotoluminescência mais intensa. Nossas observações corroboram com esses trabalhos, mostrando que o PPV misturado ao

TiO<sub>2</sub> resulta em segmentos conjugados menores que filmes de PPV puro, explicando o *blue-shift* observado. Polímeros com comprimento de conjugação médio pequeno possuem mobilidade de carga baixa, o que é prejudicial para as fotocélulas<sup>(17, 22, 33)</sup>.

Outro fator é a preferência de recombinação em menores comprimentos conjugados, uma vez que as partículas de TiO<sub>2</sub> estão entre as cadeias poliméricas. Isso faz com que a mobilidade dos portadores de carga diminua, diminuindo a chance deles encontrarem canais de recombinação não-radiativa.

Esses resultados nos levaram a não observar o esperado *quenching* da fotoluminescência. O *quenching* indica a transferência de carga entre o material doador e aceitador de elétrons, através da queda de intensidade da fotoluminescência, e é um ponto importante para o funcionamento das células fotovoltaicas<sup>(51-53)</sup>. Esse fenômeno já é reconhecido no meio científico e já foi observado por outros pesquisadores utilizando misturas de TiO<sub>2</sub> e PPV<sup>(6, 54-55)</sup>. É provável que a introdução das moléculas de corante e sua possível adsorção nas nanopartículas de TiO<sub>2</sub> tenham alguma influência sobre o *quenching*. No entanto, estudos adicionais precisam ser realizados com o intuito de verificar esse efeito.

## 6 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS À BASE DE ÁGUA COM PPV:CORANTE E TiO<sub>2</sub>

Como parte final deste trabalho, serão descritos neste capítulo os procedimentos realizados para a produção, assim como os resultados obtidos na caracterização, de células fotovoltaicas híbridas cujos componentes que formam a camada ativa são todos compostos diluídos em água.

### 6.1 INTRODUÇÃO

A funcionalidade de células solares baseadas em PPV e TiO<sub>2</sub> já foi evidenciada em outros trabalhos<sup>(6, 54-55)</sup>, mas as eficiências demonstradas não são muito promissoras. Com o intuito de desenvolver um dispositivo cuja camada ativa possa absorver uma maior quantidade de luz, e assim contribuir para a melhoria de sua eficiência, incorporamos o corante Reactive Black 5 no processo de conversão térmica do polímero. Foram fabricadas células solares em duas estruturas: bicamada e *bulk*.

Nessa etapa, o material isopropóxido de titânio (TiP) foi testado como precursor do TiO<sub>2</sub>. Esse material foi incorporado a uma solução de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> para que o filme final ficasse mais homogêneo<sup>(56)</sup>. Foram preparadas as seguintes fotocélulas:

#### Estrutura bicamada

1. ITO / PEDOT:PSS / PTHT:DBS / TiO<sub>2</sub> / Al
2. ITO / PEDOT:PSS / PTHT:DBS / TiO<sub>2</sub>+TiP / Al
3. ITO / PEDOT:PSS / PTHT:Corante / TiO<sub>2</sub> / Al
4. ITO / PEDOT:PSS / PTHT:Corante / TiO<sub>2</sub>+TiP / Al

Para os dispositivos *bulk*, foram utilizadas as mesmas proporções das amostras com 50 e 100 µL de TiO<sub>2</sub> do capítulo anterior, variando o processo de conversão em algumas.

### Estrutura de heterojunção *bulk*

5. ITO / PEDOT:PSS / PTHT:TiO<sub>2</sub> (“amostra *c*”; conversão: 110°C por 30 min) / Al
6. ITO / PEDOT:PSS / PTHT:TiO<sub>2</sub> (“amostra *d*”; conversão: 110°C por 30 min) / Al
7. ITO / PEDOT:PSS / PTHT:TiO<sub>2</sub> (“amostra *c*”; conversão: 230°C por 6 horas) / Al
8. ITO / PEDOT:PSS / PTHT:TiO<sub>2</sub> (“amostra *d*”; conversão: 230°C por 6 horas) / Al
9. ITO / PEDOT:PSS / PTHT:Corante:TiO<sub>2</sub> (“amostra *c*”; conversão: 110°C por 30 min) / Al
10. ITO / PEDOT:PSS / PTHT:Corante:TiO<sub>2</sub> (“amostra *d*”; conversão: 110°C por 30 min) / Al

Todas as espessuras das camadas ativas foram determinadas, assim como suas propriedades elétricas, no Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados em Curitiba.

## 6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

A limpeza e corrosão dos substratos de ITO e a deposição dos filmes de PEDOT:PSS seguiram os mesmos procedimentos adotados na seção 3.2. Para as quatro primeiras células, a camada ativa foi depositada via LbL totalizando 60 bicamadas conforme descrito na seção 2.2. A camada de TiO<sub>2</sub> foi depositada utilizando o procedimento descrito por Stathatos et al<sup>(56)</sup>. Nesse trabalho os autores diluem 1 grama do pó de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> em 10 mL de etanol seguida de agitação magnética e ultrassonificação. Os substratos são imersos nessa solução por 1 hora e depois o excesso é lavado com água destilada.

Às soluções de TiO<sub>2</sub>, utilizadas para a fabricação das amostras 2 e 4, foi introduzida a quantidade de 0,157 mL de TiP. Dessa maneira a razão molar entre TiP e TiO<sub>2</sub> foi de 0,042, valor no qual os autores encontraram os melhores rendimentos.

As camadas ativas dos dispositivos bulk foram depositadas por *cast* seguindo o procedimento da seção 4.2. Para verificar a influência da temperatura de conversão no funcionamento da célula e relacionar esse fato ao comprimento de conjugação do polímero, dois diferentes processos de conversão térmica foram adotados. O primeiro aqueceu a amostra a 110°C por 30 minutos, procedimento padrão para conversão do precursor PTHT em PPV com o auxílio do corante. O outro método submeteu a amostra a 230°C por 6 horas em uma câmara de vácuo, o qual se iguala à rota convencional de produção do PPV (Figura 2.1).

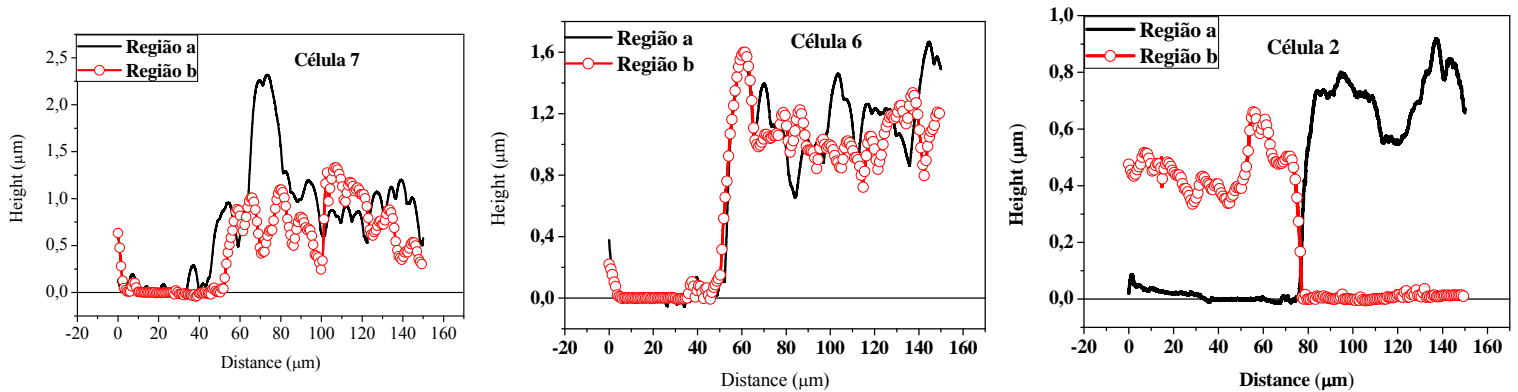
O contato de alumínio foi depositado por evaporação térmica resistiva. Mas durante a realização das medidas elétricas, foram encontrados alguns problemas (comentados na próxima seção) e para contorná-los resolvemos fazer algumas adaptações nas amostras 7, 8, 9 e 10. Para a amostra 7, uma fina camada de ouro foi depositada antes do contato de alumínio e para as amostras 8, 9 e 10 utilizou-se uma fina camada de C<sub>60</sub>.

As medidas elétricas e de espessura foram realizadas seguindo o procedimento descrito na seção 3.2. Antes de realizar a medida da curva JxV nos padrões internacionais, uma rápida curva de verificação é obtida utilizando um feixe de luz cujo comprimento de onda é compatível com o máximo da absorção da camada ativa. Essa medida serve como base para saber se o dispositivo está convertendo eficientemente os fótons de radiação solar em corrente elétrica.

### 6.3 RESULTADOS E ANÁLISES

As espessuras da camada ativa obtidas estão mostradas na Figura 6.1. Para fins práticos, nem todos os resultados estão ilustrados, já que eles se mostraram bastante semelhantes.

**Figura 6.1** – Espessura da camada ativa das amostras 2, 6 e 7, em duas regiões diferentes.



Todas as amostras possuem camadas ativas com espessura superior a 500 nm. Essa espessura é maior nas amostras do tipo bicamada, onde a camada de TiO<sub>2</sub> foi depositada por *dip-coating*, produzindo filmes com espessuras maiores que 2 µm. Além disso, podemos ver que há uma grande variação de espessura nas amostras, chegando a uma diferença de aproximadamente 500 nm em algumas, indicando que o filme está extremamente rugoso. Isso se deve ao fato das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> formarem grandes aglomerados cujos tamanhos estão na faixa de 200 nm. Apesar da incorporação do TiP nas amostras 2 e 4, não notamos diferenças substanciais entre esses e os outros filmes.

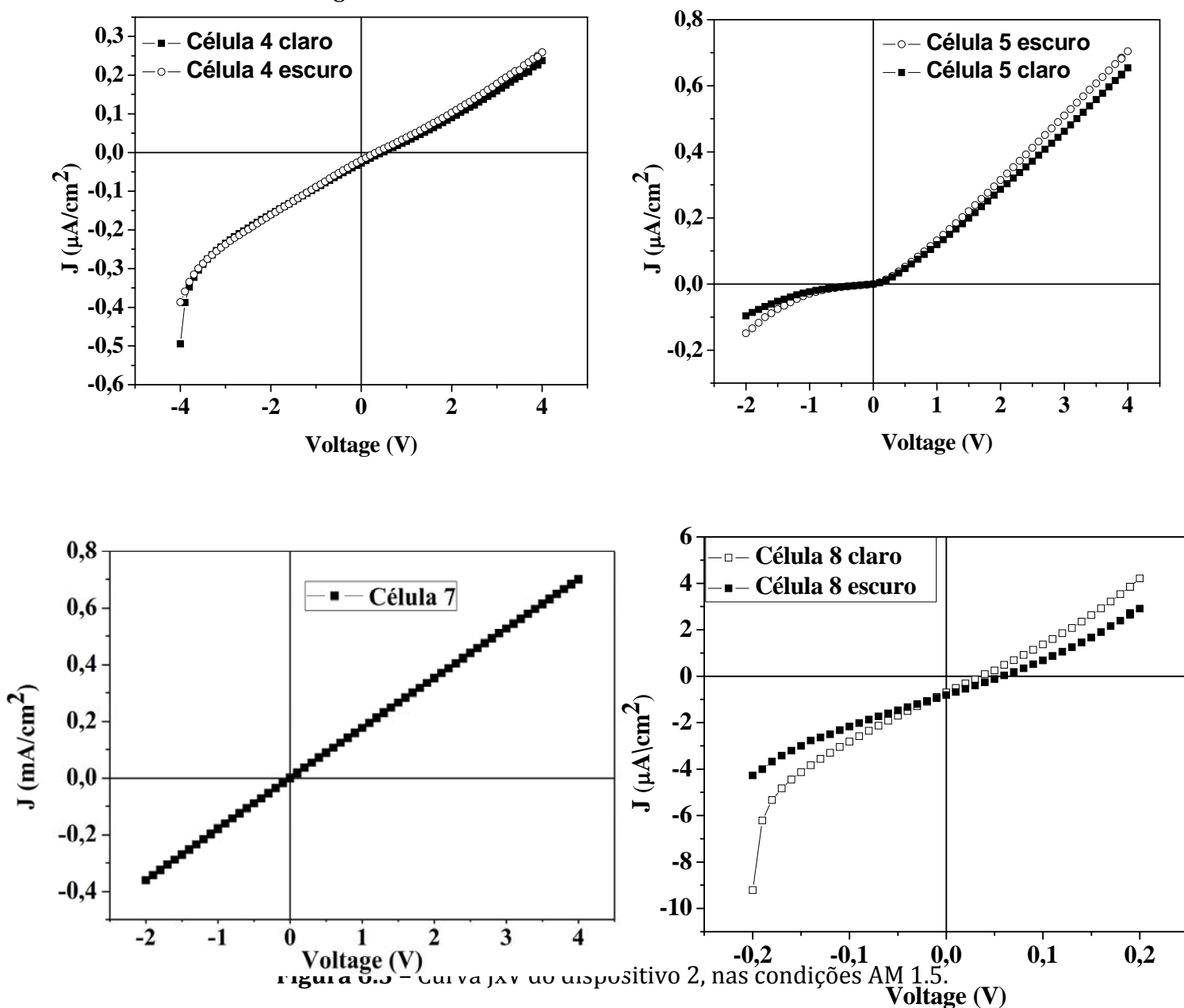
Como medida de verificação do funcionamento elétrico das células, um teste foi realizado incidindo um feixe de 450 nm, correspondente ao máximo de absorção da camada ativa. As células não apresentaram a presença de fotocorrente nesse teste, como mostrado na Figura 6.2. Isso indica que os dispositivos não estavam funcionando adequadamente. Alguns dispositivos se comportaram como um resistor (curva JxV reta). A aparência do contato de alumínio das amostras estava fosca, o que indica sua oxidação. Como medida de prevenção desse comportamento, uma pequena quantia de ouro foi introduzida na amostra 7, antes do contato de alumínio. Ao realizar a medida da curva JxV, o ouro difundiu através da camada ativa até o eletrodo de ITO, gerando um curto-circuito.

O aspecto fosco do contato de alumínio apresentado nos dispositivos fotovoltaicos se deve, provavelmente, à alta rugosidade da camada ativa, fazendo com que a luz incidente apresente reflexão difusa. Uma camada de C<sub>60</sub> foi introduzida nas amostras 8, 9 e 10 para facilitar a extração de elétrons. Isso

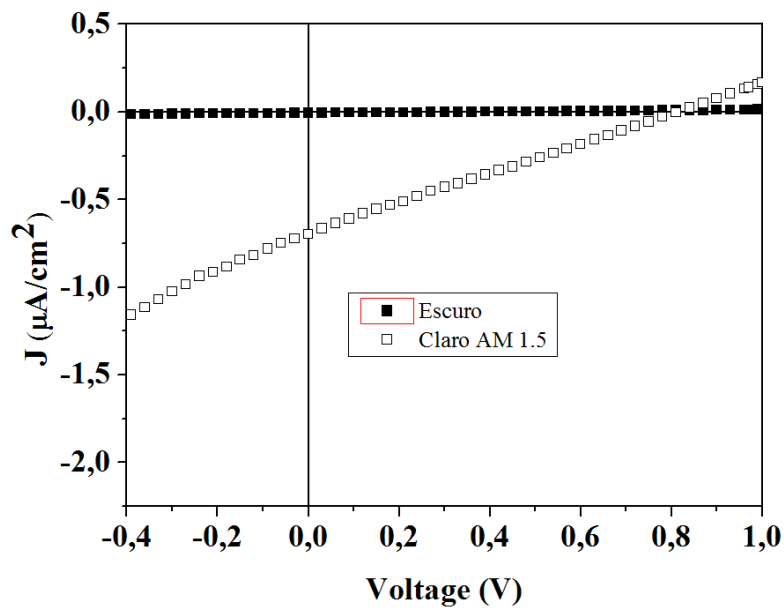
impediu o curto-circuito da célula, mas não melhorou o seu desempenho elétrico. Para fins práticos, somente algumas curvas são mostradas na Figura 6.2, já que as amostras apresentaram comportamento semelhante.

A amostra 2 foi a única que apresentou uma resposta fotovoltaica. A curva JxV desta célula com iluminação no padrão AM 1.5 está mostrada na Figura 6.3.

**Figura 6.2** – Curvas JxV dos dispositivos 4, 5, 7 e 8. A medida no claro é feita com um feixe de 450 nm incidindo através do eletrodo semi-transparente do dispositivo. Nenhuma fotocorrente foi observada para essas e para outras células, com exceção do dispositivo 2, como mostrado na Figura 6.3.



**Figura 6.3** – Curva JxV do dispositivo 2, nas condições AM 1.5.



De acordo com a Figura 6.3, a célula 2 apresentou uma  $J_{SC} \approx -0,7$   $\mu\text{A}$  e  $V_{OC} \approx 0,8$  V, o que resultou em uma eficiência em torno de 0,001%.

Em todas as células, o principal fator de perda está na grande espessura da camada ativa. Mesmo nos dispositivos de heterojunção *bulk*, onde a interface doador-aceitador é bastante ampliada com relação à estrutura bicamada, os portadores de carga tem que percorrer longas distâncias até chegarem à interface com o eletrodo coletor. Como o trajeto é longo, a chance de eles recombinarem e/ou serem aprisionados por defeitos estruturais é alta, levando à não coleta dos portadores nos eletrodos. Para os dispositivos bicamada, essa perda é maior, já que somente os éxcitons gerados próximos à interface doador-aceitador são dissociados, os outros se recombinando ao longo desse caminho<sup>(19)</sup>.

Em conclusão, os dispositivos propostos nesse capítulo não conseguiram converter a luz em corrente elétrica, fato relacionado provavelmente às altas espessuras da camada ativa, o que deve proporcionar a recombinação e/ou aprisionamento dos portadores de carga antes de sua coleta pelos eletrodos.

## CONCLUSÕES

Através da inserção do azocorante sintético Reactive Black 5 na fabricação de filmes finos de PPV pela técnica LbL, foi possível estender a banda de absorção do polímero sem que um tratamento térmico agressivo fosse empregado. Essa banda extra de absorção se mostrou importante ao comparar as características elétricas de uma célula solar fabricada com PPV:Corante e C<sub>60</sub> e uma fabricada sem o emprego do corante.

Outros corantes propiciaram a produção do PPV pela rota alternativa, mas somente os corantes Reactive Black 5 e Indigo Carmine estenderam a coleta de fótons para maiores comprimentos de onda. Devido ao destaque apresentado pelo primeiro corante, ele foi utilizado no restante dos estudos.

O estudo da mistura PPV:Corante:TiO<sub>2</sub> mostrou que as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> diminuem o comprimento de conjugação médio do polímero, resultando em um *blue-shift* da fotoluminescência de 17 nm. Espectroscopia Raman feita sobre as amostras indicou que, na presença do dióxido de titânio, as moléculas do corante estão mais presentes no filme, provavelmente sendo adsorvidas pelas nanopartículas e tendo portanto menor participação no processo de conversão a baixas temperaturas do PPV.

Por fim, procurou-se utilizar essa mistura na construção de células solares híbridas dos tipos bicamada e de heterojunção *bulk*, com o objetivo de aproveitar a extensão da banda de absorção para a possível melhoria do desempenho destes dispositivos. Porém, a metodologia utilizada não resultou em dispositivos com características fotovoltaicas relevantes. A elevada espessura da camada ativa provavelmente foi a principal causa para sua baixa eficiência.

## TRABALHOS FUTUROS

Aperfeiçoar o processo de deposição da camada ativa das células fotovoltaicas híbridas, principalmente no que diz respeito às nanopartículas de dióxido de titânio. O objetivo será o de produzir um filme com menor quantidade de aglomerados de  $\text{TiO}_2$ . Um dos recursos a serem utilizados é a produção de uma camada *bulk* contendo PPV:Corante e  $\text{TiO}_2$  através do emprego do material *titanium (IV) bis (ammonium lactato) dihydroxide* (TALH)<sup>(57)</sup>, utilizado para fabricar filmes finos de  $\text{TiO}_2$  com a técnica LbL. Analisar as características elétricas dessa mistura como camada ativa de uma célula solar híbrida.

Investigar os efeitos da mistura PPV:Corante: $\text{TiO}_2$  sobre o *quenching* da fotoluminescência e verificar a influência do tamanho dos aglomerados das nanopartículas sobre esse fenômeno.

Estudar as propriedades elétricas de filmes de PPV utilizando o corante Indigo Carmine, rota não analisada nessa dissertação.

## REFERÊNCIAS

1. Administration U. S. E. I.; *International Energy Outlook 2011*, (2011).
2. P.G.T. (Geologia do Petróleo, 2010).
3. Bruder I., Tese de doutorado, Universidade de Stuttgart (2010).
4. Shirakawa H. *et al.*; *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 0, 578-580 (1977).
5. NREL; *Best Research-Cell Efficiencies*, (2013).
6. Dong Q. *et al.*; *Solar Energy Materials and Solar Cells* 104, 75-80 (2012).
7. Lizey D. G. (University of Sheffield, 2007), vol. 1, pp. 4-10.
8. [http://en.wikipedia.org/wiki/Orbital\\_hybridisation](http://en.wikipedia.org/wiki/Orbital_hybridisation) Acessado em 10 nov 2012.
9. Coutinho D. J., Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo (2011).
10. ZhiGang L. *et al.*; *Science China Chemistry* 55, 553-578 (2012).
11. Price S. C. *et al.*; *Macromolecules* 43, 4609-4612 (2010).
12. Becquerel E.; *Comptes Rendues*, 521 (1839).
13. W.G. Adams R. E. D.; *Proceedings of the Royal Society A*25, 113 (1877).
14. D.M. Chapin C. S. F., G.L. Pearson, P. US2780765, Ed. (United States of America, 1954).
15. Bernède J. C.; *Journal of the Chilean Chemical Society* 53, 1549-1564 (2008).
16. Tang C. W.; *Applied Physics Letters* 48, 183-185 (1986).
17. Bian L. *et al.*; *Progress in Polymer Science* 37, 1292-1331 (2012).
18. Canestraro C. D., Tese de Doutorado, Universidade Federal do Parana (2010).
19. Günes S. *et al.*; *Chemical Reviews* 107, 1324-1338 (2007).
20. Chen Z. *et al.*; *Chinese Physics Letters* 29, 078801 (2012).
21. Saleh Ardestani S. *et al.*; *Solar Energy Materials and Solar Cells* 111, 107-111 (2013).
22. Song H. J. *et al.*; *Polymer* 54, 1072-1079 (2013).
23. Li Y. *et al.*; *Journal of Materials Science* 48, 3528-3534 (2013).

24. Treat N. D. *et al.*; *Journal of the American Chemical Society* 134, 15869-15879 (2012).
25. Gupta A. *et al.*; *Tetrahedron* 69, 3584-3592 (2013).
26. Morvillo P. *et al.*; *Journal of Materials Science* 48, 2920-2927 (2013).
27. You J. *et al.*; *Nat Commun* 4, 1446 (2013).
28. Sullivan P. *et al.*; *Advanced Energy Materials* 3, 239-244 (2013).
29. Kim J. Y. *et al.*; *Science* 317, 222-225 (2007).
30. Grätzel M.; *Accounts of Chemical Research* 42, 1788-1798 (2009).
31. O'Regan B., Gratzel M.; *Nature* 353, 737-740 (1991).
32. Li Y.; *Accounts of Chemical Research* 45, 723-733 (2012).
33. Graetzel M. *et al.*; *Nature* 488, 304-312 (2012).
34. Laureto E. *et al.*; *Current Applied Physics* 12, 870-874 (2012).
35. Petritsch K., PhD thesis, Cambridge and Graz (2000).
36. Mihailetchi V. D., PhD Thesis, University of Groningen (2005).
37. Halliday D. A. *et al.*; *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1685-1687 (1992).
38. Marletta A. *et al.*; *Advanced Materials* 12, 69-74 (2000).
39. Marletta A. *et al.*; *Journal of Luminescence* 130, 1230-1237 (2010).
40. Brabec C. J. *et al.*; *Advanced Materials* 22, 3839-3856 (2010).
41. Lee E. *et al.*; *Solar Energy Materials and Solar Cells* 105, 1-5 (2012).
42. Ito S. *et al.*; *Thin Solid Films* 516, 4613-4619 (2008).
43. Lucilha A. C. *et al.*; *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 75, 389-393 (2010).
44. Abbott L. C. *et al.*; *Forensic Science International* 202, 54-63 (2010).
45. Mulazzi E. *et al.*; *Physical Review B* 60, 16519-16525 (1999).
46. Lee C.-Y. *et al.*; *Journal of Applied Polymer Science* 119, 811-815 (2011).
47. Lee C.-Y. *et al.*; *Synthetic Metals* 160, 621-624 (2010).

48. Chang W.-P., Whang W.-T.; *Polymer* 37, 4229-4234 (1996).
49. Son S. *et al.*; *Science* 269, 376-378 (1995).
50. Zhang C. *et al.*; *Journal of Applied Physics* 73, 5177-5180 (1993).
51. Peng F. *et al.*; *Electrochimica Acta* 56, 5184-5188 (2011).
52. Sang G. *et al.*; *Applied Physics Letters* 94, 193302-193303 (2009).
53. Al-Ibrahim M. *et al.*; *Organic Electronics* 6, 65-77 (2005).
54. Vats T. *et al.*; *Thin Solid Films* 519, 1100-1105 (2010).
55. Wang M., Wang X.; *Polymer* 49, 1587-1593 (2008).
56. Stathatos E. *et al.*; *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92, 1358-1365 (2008).
57. Jin-Ho Kim J.-H. H., Tae-Young Lim; *Journal of Ceramic Processing Research* 10, 770-773 (2009).

## **APÊNDICES**

## APÊNDICE A

### Trabalhos apresentados em congressos

- **Aumento da Largura da Banda de Absorção do Polímero PPV através da Inserção de Corantes**  
ROSTIROLLA, B; LAURETO, E.  
XVI Semana da Física – Londrina/PR (2011)
- **Optical Properties of PPV+dye / TiO<sub>2</sub> thin films**  
ROSTIROLLA, B; LAURETO, E; SILVA, M. A. T; DIAS, I. F. L; DUARTE, J. L;  
SANTANA, H.  
XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada – Águas de Lindóia/SP (2012)
- **Influence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on PPV+dye thin films**  
ROSTIROLLA, B; LAURETO, E; SILVA, M. A. T; DIAS, I. F. L; DUARTE, J. L;  
SANTANA, H.  
XI Encontro da SMPMat – Florianópolis/SC (2012)

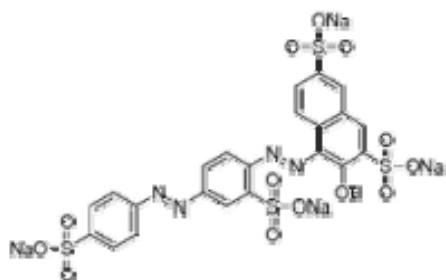
### Artigos publicados

- **Influence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the optical and structural properties of PPV thin films converted at low temperatures**  
ROSTIROLLA, B; LAURETO, E; SILVA, M. A. T; DIAS, I. F. L; DUARTE, J. L;  
SANTANA, H.  
Express Polymer Letters Vol.7, No.8 (2013) 716–721  
DOI: 10.3144/expresspolymlett.2013.68

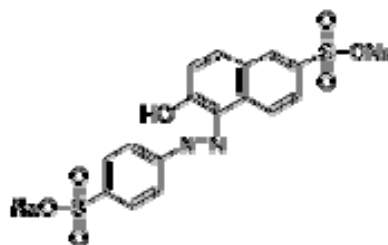
## APÊNDICE B

As estruturas químicas dos compostos utilizados no capítulo 3 são mostradas a seguir.

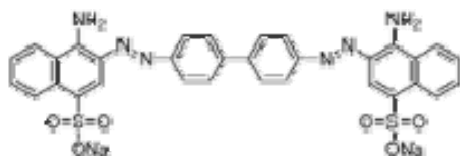
Ponceau S



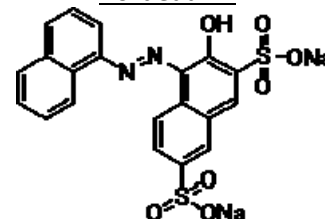
Sunset Yellow



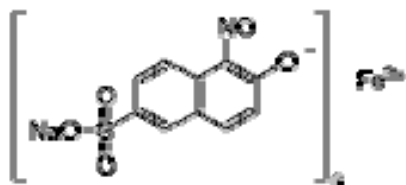
Congo Red



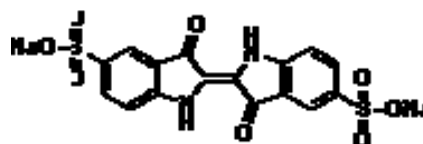
Bordeaux R



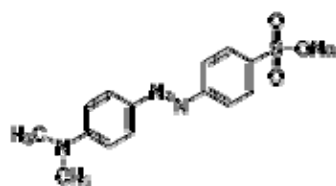
Naphthol Green B



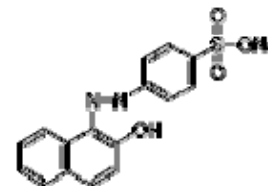
Indigo Carmine



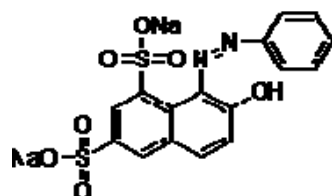
Methyl Orange



Orange II



Orange G



Nitrazine Yellow

