

DESENVOLVIMENTO DE UMA CÉLULA SOLAR BASEADA EM SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

Roberto Shigueru Nobuyasu Junior¹, Eralci M. Therézio¹, Raigna Augusta da Silva¹, Alexandre Maletta¹

Resumo: Neste trabalho estudamos o crescimento e a caracterização óptica e elétrica de células fotovoltaicas orgânicas multicamadas (ML-PV). Os dispositivos foram processados utilizando a técnica de deposição *Layer-by-Layer* (LbL) alternando os polieletrólitos PSS (poliestireno sulfonato ácido), PTHT (poli(*p*-xileno tetrahidrotiofeno)) e PAH (poli-alilamina hidrocloreto) sobre um substrato de óxido de estanho dopado com flúor (FTO). A camada de PPV (poli-*p*-fenileno vinileno) foi obtida através da conversão térmica do precursor PTHT a 110°C sob vácuo de 10⁻²atm por 2 horas. Finalmente, uma camada de alumínio (Al) foi evaporada como anodo. A estrutura FTO/PSS/PPV/PAH/PSS/PPV/PAH/.../Al da ML-PV foi processada com 100 camadas de PSS/PTHT/PAH. O processo de adsorção PSS/PTHT/PAH dos filmes mostraram um comportamento não autolimitado em função do número de camadas. As características elétricas da ML-PV, apesar de apresentarem uma eficiência baixa ($\eta \sim 10^{-5}$ %) para célula solar, mostraram que o conceito da criação de camadas poliméricas carregadas, camadas de PSS (negativa) e PAH (positiva), usando a técnica LbL é possível com a presença de um campo elétrico intrínseco ao longo da direção de crescimento das multicamadas. Este resultado abre caminho para a utilização deste procedimento como facilitador da dissociação do par elétron-buraco em fotocélulas poliméricas.

Palavras Chave: Célula solar polimérica, poli-alilamina hidrocloreto, poliestireno sulfonato ácido, poli-*p*-fenileno vinileno

¹ Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila 2160, Uberlândia, 38400-902, marletta@ufu.br

Abstract: In present work we studied the growth and electrical and optical characteristics of multilayers photovoltaic cells (ML–PV). The devices were processed using the technique Layer-by-Layer (LbL) dipping the FTO (Fluor Tin Oxide) substrate in PSS (polystyrene sulfonate acid), PTHT (poly(tetrahydrothiophenium p-xylene)), and PAH (poly-allylamine hydrochloride) polyelectrolyte's. The PPV (Poly(p-phenylene vinylene)) layer was obtained thermal converting the PTHT precursor polymer at 110°C under vacuum 10^{-2} atm during 2h. Finally, one aluminum (Al) layer was evaporated as cathode. The ML-PV structure FTO/PSS/PPV/PAH/PSS/PPV/PAH/.../Al was processed with 100 PSS/PTHT/PAH layers. The adsorption of the PSS/PTHT/PAH layers wasn't self-limited in function of the number of the layers. The electrical characteristics of the ML-PV presented low energy conversion efficiency ($\eta \sim 10^{-5}$ %). However, we observed the presence of special charges in polyelectrolyte layers, PSS (negative) and PAH (positive), due to the LbL procedure introducing an intrinsic electric field along the multilayers film growth. The behavior result opens the possibility to use the LbL technique and polyelectrolyte polymers to facility the electron-hole dissociation in polymeric photocells.

Key Words: Polymeric solar cell, poly-allylamine hydrochloride, polystyrene sulfonate acid, poly(*p*-phenylene vinylene).

1) Introdução

O desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos que sejam capazes de converter luz em eletricidade é de grande interesse, não apenas científico e tecnológico, mas econômico e social. Como o sol é a principal fonte de luz natural de energia limpa e inesgotável para a humanidade, onde a região espectral de emissão solar é dividida em aproximadamente 5% na faixa do ultravioleta, 43% do visível e 52% no infravermelho do espectro eletromagnético torna-se viável a produção desses dispositivos (TURNER et al., 2008). Além disso, a energia solar incidente excede em milhões de vezes o consumo de toda energia na terra.

Nas últimas décadas, outro tipo de semicondutor, os polímeros conjugados e emissores de luz, têm sido estudados como um material promissor na fabricação destes dispositivos opto-eletrônico (MARLETTA, 2001). Apesar de sua baixa eficiência na produção de energia (~1-5%) o custo de produção, é de ordens de grandeza menor que os similares semicondutores inorgânicos. O maior custo é baseado nos reagentes necessários para a síntese do polímero que é, aproximadamente, da ordem de centenas de dólares (~US\$100,00). Além disso, seu processamento é bastante simples podendo recobrir áreas da ordem centímetros quadrado (cm²) e a purificação do material depende apenas da sua rota de síntese (MARLETTA, 2001). Com baixo custo somado a descoberta da foto-indução nos semicondutores orgânicos surgiu grande interesse no estudo de um dispositivo opto-eletrônico orgânico, a foto-célula orgânica. Na foto-indução há a criação de um par elétron-buraco, fazendo com que ocorra a transferência de carga, e.g., entre um semicondutor e um polieletrólito (BIANCHI, 2002). Isso permite a criação de interfaces, chamadas de doador-aceitador (YOSHINO et al., 1997). Recentemente os dispositivos fotovoltaicos foram fabricados com interpenetração em toda a estrutura do dispositivo que permitem uma maior eficiência na dissociação do par elétron-buraco (REINEKER et al., 1983).

Neste trabalho, foi estudado um dispositivo opto-eletrônico orgânico que converte energia luminosa em energia elétrica. Este dispositivo é uma foto-célula fabricada através da técnica de deposição *Layer-by-Layer* (LbL), ou camada-por-camada. A foto-célula foi fabricado com óxido de estanho dopado com flúor (FTO), PSS (poliestireno sulfonato ácido), PPV (poli-*p*-fenileno vinileno), PAH (poli(alilamina hidrocloreto)) e alumínio (Al).

A natureza das interações dos filmes LbL permite um importante controle

molecular (BARLETTA et. al., 2008). Por exemplo, o contato entre poli(alilamina) e o poliestireno tornou possível aumentar o armazenamento de carga em relação à capacidade dos materiais isolados. Estes acúmulos de cargas intrínsecas podem proporcionar uma baixa da resistência interna e criar campos elétricos para promover o par elétron-buraco a se dissociar.

2) O Efeito Fotovoltaico

O efeito fotovoltaico foi observado por Edmond Becquerel em 1839, o qual descobriu que certos materiais produzem uma corrente elétrica quando expostos à luz (TURNER ET al., 2008). Em 1876 foi produzido o primeiro dispositivo fotovoltaico, porém somente em 1956, com a corrida espacial, foi iniciada a produção industrial.

Esse efeito ocorre quando a absorção de um fóton pelo dispositivo causa a transferência de um elétron para o estado excitado, gerando um par elétron-buraco, em muitos casos um éxciton. Quando esses éxcitons se dissociam tornam-se efetivos para serem transportados. Isso ocorre em campos elétricos fortes ($\sim 1\text{eV}$). Por outro lado, a recombinação destes portadores de carga gera radiação luminosa ou térmica não efetiva diretamente no processo fotovoltaico.

3) Materiais e métodos

3.1) Eletrodo de FTO

O material utilizado como eletrodo transparente, foi lamina de vidro contendo um filme fino de 400 nm de FTO. Inicialmente o padrão do eletrodo (*layout*) é desenhado em escala através de um editor de desenho vetorial. Em seguida, o mesmo desenho é impresso em alta resolução em um papel transfer, comercialmente encontrado em lojas especializadas de eletrônica. Posteriormente, o papel transfer+*layout* é colocado sobre o substrato de FTO previamente lavado. A transferência é processada com o auxílio de

uma prensa, HT3020 Ferragini Design.

3.2) Processo de lavagem dos substratos

A lavagem do substrato foi realizada através de um procedimento padrão que utiliza hidróxido de amônia, peróxido de hidrogênio 30% e água deionizada. Os substratos são imersos em um banho térmico a 80°C em solução de água deionizada, peróxido de Hidrogênio e hidróxido de amônia (H₂O:H₂O₂:NH₃) na proporção 5:1:1, respectivamente, durante 1 hora. Esse procedimento ocorre para que haja a hidrofilização do substrato.

3.3) Preparação dos filmes *Layer-by-Layer*

Para a obtenção dos filmes foram utilizados as soluções de PAH (poli(alilamina hidrocloreto)) (Fig. 1b), PTHT poli (p-xileno tetrahidrotiofeno), PSS (poliestireno sulfonato ácido) (fig. 1a) à 0,6 g/L, 1,0 g/L e 0,6 g/L, respectivamente. Esses filmes foram feitos com 20 e 100 tri-camadas. Para comparação, foi construído um dispositivo apenas com PTHT/DBS com 20 bi-camadas, utilizando uma solução de poli (p-xileno tetrahidrotiofeno) (PTHT) à 1,0 g/L e uma solução de dodecilbenzenosulfônico à 3,0 g/L.

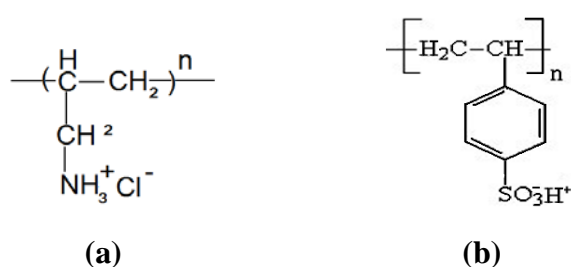


Figura 1. Estrutura química do (a) polialilamina hidrocloreto (PAH) e (b) do poliestireno sulfonato ácido (PSSH).

A figura 2 apresenta o esquema de processamento dos filmes de PSS/PTHT/PAH de 100 tri-camadas obtidas pela técnica de produção LbL. Similarmente, o filme de

PTHT/DBS também apresenta esta estrutura.

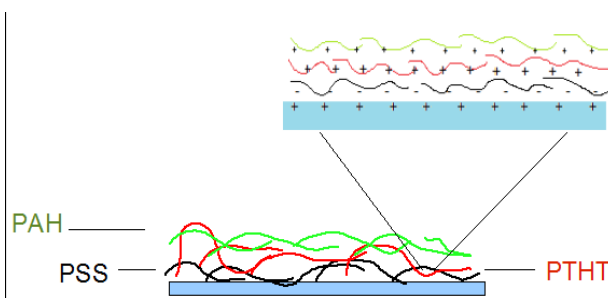


Figura 2. Esquema do filme ML PSS/PTHT/PAH de 100 tri-camadas obtido pela técnica de deposição LbL.

3.4) Síntese do PPV

As facilidades de processamento dos materiais poliméricos passam inicialmente pela rota de síntese química e, de preferência, que sejam solúveis em solventes orgânicos. Como o PPV não é solúvel em solventes polares ou apolares, utiliza-se uma rota química, denominada rota do precursor solúvel. Neste caso, obtém-se primeiramente o polímero precursor poli (*p*-xileno tetrahidrotiofeno), que é solúvel até mesmo em água (MARLETTA, 2001).

A síntese do PTHT inicia-se a partir do monômero *pxileno-bis* (tetrahidrotiofeno) diluído em metanol a 0 °C. A polimerização ocorre então pela adição da base (NaOH) e o processo é finalizado com a adição do ácido (HCl), eliminando os resíduos químicos pelo processo de diálise. A obtenção do polímero conjugado PPV é realizada através de uma conversão térmica, na qual o filme de PTHT é submetido a uma etapa de eliminação do grupo lateral tetrahidrotiofeno, como mostra a figura 2 (MARLETTA, 2001). Entretanto, quando este grupo é estabilizado com o contra-íon Cl, as temperaturas de eliminação térmica são superiores a 200°C, como se verifica na reação (i) esquematizada na figura 3.

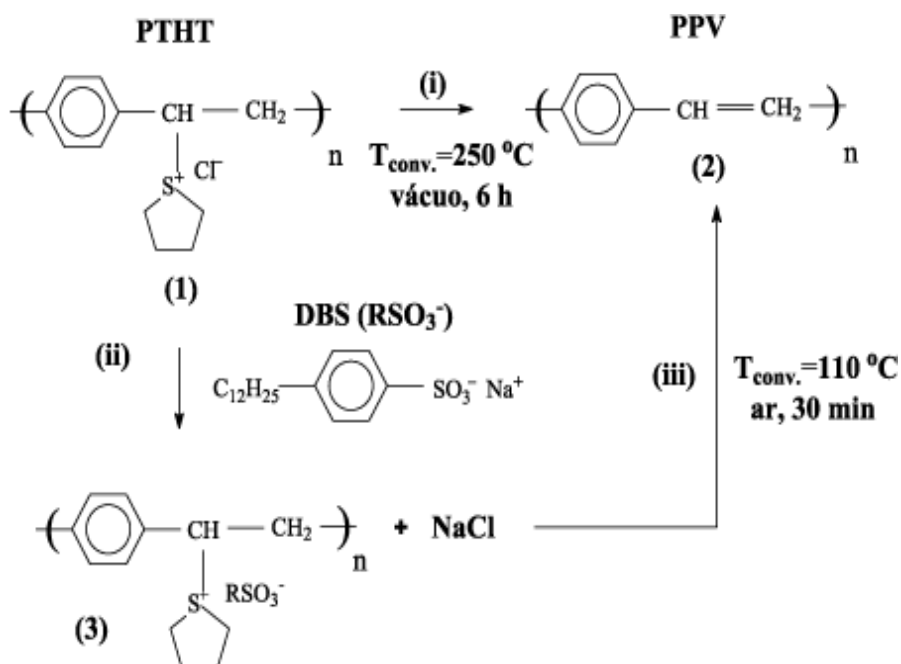


Figura 3. Esquema do processo de conversão do PPV à baixa temperatura: (i) esquema da rota convencional de tratamento térmico para obter PPV; (ii) adição do DBS ao PTHT; (iii) processo de eliminação do grupo de saída tetrahidrotitiofeno complexado com o contra-íon DBS a baixas temperaturas ($110\text{ }^\circ\text{C}$) em tempos rápidos (30 min).

Uma rota alternativa para obter-se PPV a mais baixa temperatura é a troca em solução do contra-íon Cl do polímero precursor PTHT pelo sal de sódio do ácido dodecilbenzenosulfônico (DBS); a temperatura de conversão do PPV é reduzida consideravelmente para $110\text{ }^\circ\text{C}$, como mostra a reação (iii) na figura 3. A vantagem deste procedimento é a produção de filmes poliméricos com menos defeitos estruturais.

A figura 4 apresenta o filme multicamadas (ML) com 20 camadas de FTO/PSS/PTHT/PAH após ser submetido ao tratamento térmico de $110\text{ }^\circ\text{C}$, i.e., o PTHT foi convertido em PPV.



Figura 4. Filme da heteroestrutura sobre FTO já convertido a 110°C.

3.5) Caracterização por absorção óptica

As medidas de absorção óptica foram realizadas em um equipamento que tem como fonte de luz uma lâmpada de Deutério-Tungstênio da Ocean Optics (modelo Dtmmini), operando numa faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm, e um espectrofotômetro CCD da *Ocean Optics* (USB 4000). A montagem experimental é do tipo caseiro e usa dois espelhos côncavos focando o feixe de luz na amostra a ser analisada, como mostra a figura 5. A Luz sai da fonte (1) e é direcionada a um dos espelhos côncavos (3), o qual foca a luz na amostra (4). A luz transmitida é direcionada a outro espelho côncavo, o qual a focaliza na CCD (2).

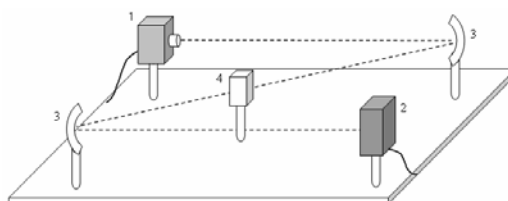


Figura 5. Montagem experimental para medidas de absorção óptica.

3.6) Caracterização por fotoluminescência

A figura 6 apresenta o esquema de montagem para as medidas de fotoluminescência das amostras, onde: 1- Laser de íon de Ar^+ em 457,9 nm utilizado para a excitação da amostra, 2- espelhos para alinhar e direcionar o feixe do laser, 3- criostato usado para acondicionar as amostras e 4- fotodetector Ocean Optics USB2000.

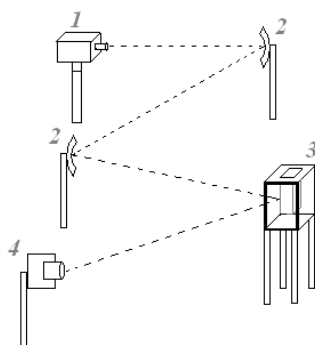


Figura 6. Montagem experimental para fotoluminescência.

3.7) Caracterização elétrica

A figura 7 apresenta o *layout* da máscara para a metalização do filme metálico de Alumínio sobre o filme polimérico. O desenho tem como finalidade estudar a relação da área do dispositivo há ser iluminada com a corrente gerada pelo efeito fotovoltaico. O círculo menor tem 0,1cm de diâmetro e o círculo maior tem 0,4cm de diâmetro.



Figura 7. Layout para a metalização de Al sobre a multicamada polimérica.

As medidas de tensão versus corrente das amostras foram obtidas utilizando a metalização de Al sobre o filme polimérico 4. A figura 8 mostra o dispositivo pronto para ser submetido às caracterizações elétricas. As medidas de corrente vs. tensão foram realizadas utilizando-se uma fonte de corrente-tensão (KEITHLEY 2410-c), no qual é possível regular a tensão e obter a corrente. Estas medidas também foram realizadas com o auxílio de um simulador solar da Oriel Instrumenta USA (Spectra Physics – 95005).

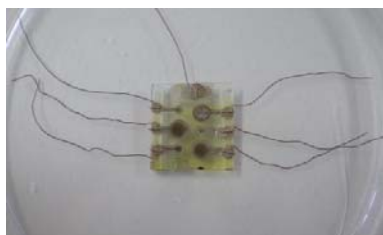


Figura 8. Filme multicamada de FTO/PSS/PPV/PAH/.../Al e os contatos elétricos colados.

4) Resultados e discussões

4.1) Adsorção

A adsorção de cada bicamada de PTHT/DBS foi acompanhada através de espectros UV-vis, apresentado na figura 9. No detalhe da figura é apresentado o gráfico da intensidade da absorção em 205 nm, transição localizada do grupo benzeno do PTHT e do DBS, em função do número de bicamadas. Neste gráfico pode-se observar a linearidade da adsorção do PTHT/DBS a partir da sexta bicamada, demonstrando a possibilidade do controle da espessura e homogeneidade dos filmes. Os tempos de imersão foram de 1,0 min em cada solução.

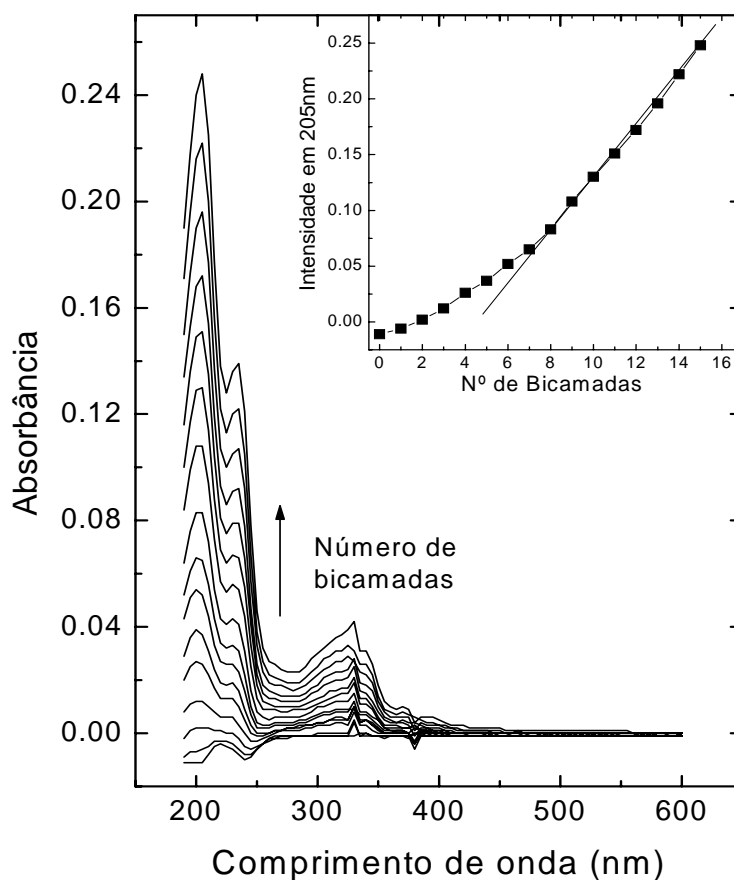


Figura 9. Espectro de absorção na região UV-vis em função do número de bicamadas para um filme de PTHT-DBS. No detalhe o acompanhamento da adsorção (absorção em 205 nm) de cada bicamada.

A adsorção dos polieletrólitos PSS/PHA foi também acompanhada através dos espectros UV-vis e são apresentados na figura 10. Os tempos de imersão foram de 1,0 min em cada solução. A banda em 240 nm se refere às transições localizadas dos anéis de benzeno presente no material. Observa-se, de modo geral, um crescimento do filme, ou seja, da espessura com o aumento do número de camadas. Isto por ser observado no gráfico em detalhe no canto superior direito da figura 10. No detalhe, observa-se que o gráfico da intensidade da absorção em 240 nm, transição localizada do grupo benzeno do PSS e PAH, em função do número de bicamadas. Onde é observada a linearidade da adsorção do filme PSS/PAH demonstrando a possibilidade do controle da espessura e

homogeneidade dos filmes.

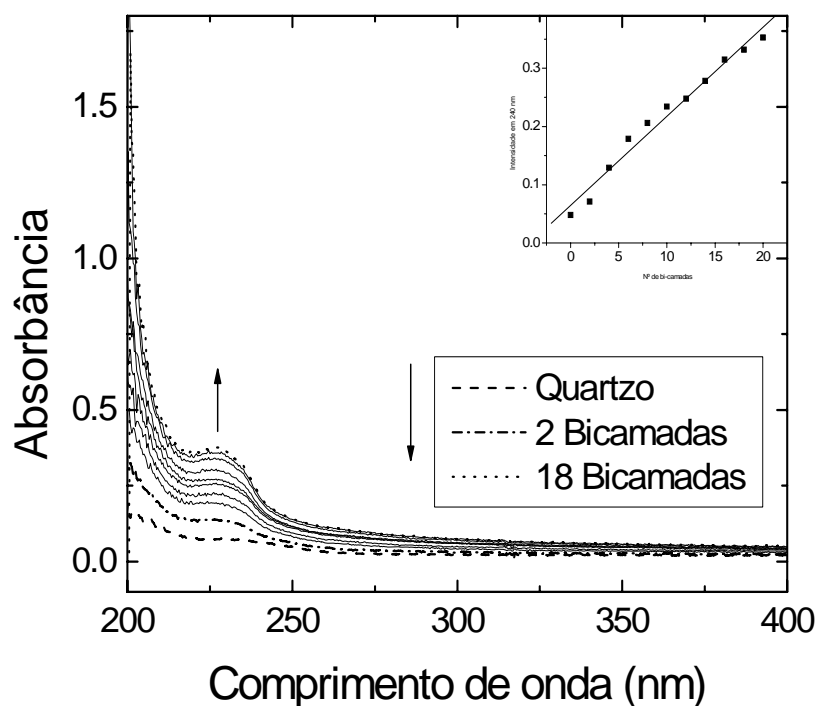
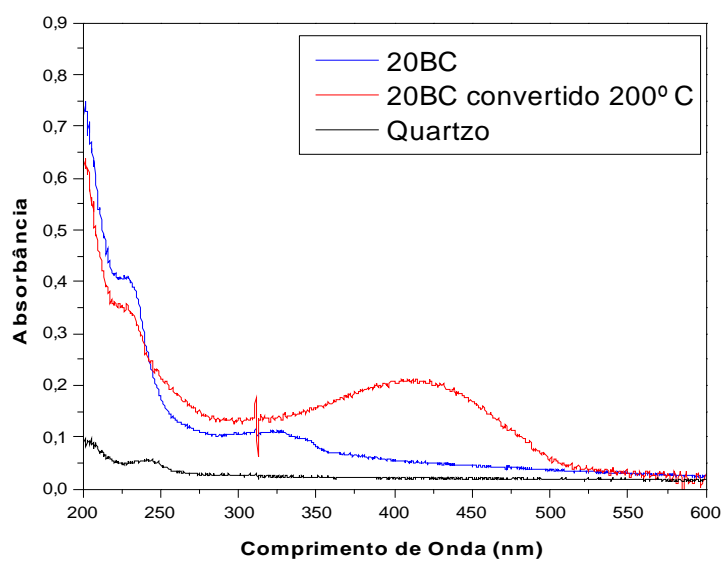


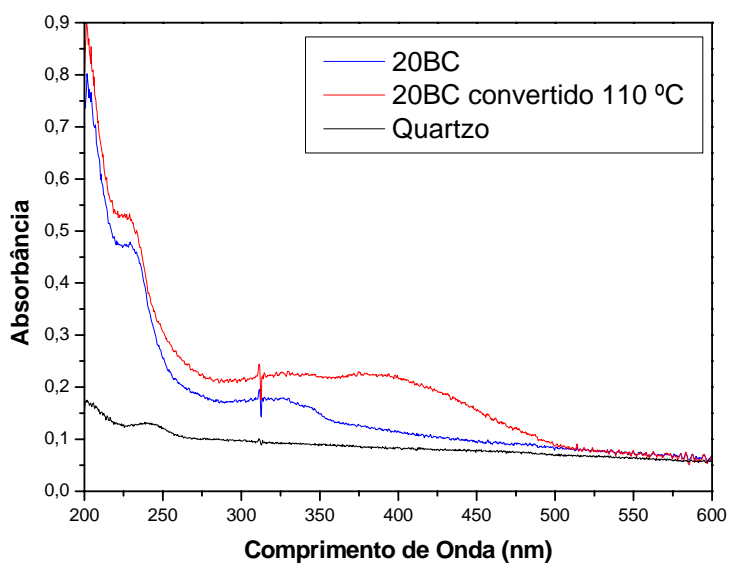
Figura 10. Espectro de absorção de um filme camada-por-camada de PAH/PSS.

4.2) Absorção óptica

As figuras 11a e 11b apresentam os espectros de absorção dos filmes ML-PV de 20 camadas. Em preto a absorção do substrato de quartzo, em azul o espectro de absorção da ML-PV antes do tratamento térmico e em vermelho o espectro de absorção da ML-PV após o tratamento térmico à 200°C (Fig. 11a) e à 110°C (Fig. 11b). Os espectros de absorção da figura 11 mostram as transições eletrônicas do PTHT na região do ultravioleta ao visível (~ 200-550 nm). Os espectros do PSS/PTHT/PAH apresentam 3 bandas com máximo em 190, 240 e 350 nm (MARLETTA, 2001). As de menor comprimento de onda estão associadas às transições localizadas dos anéis de benzeno e a segunda banda está associada a estados não localizados do PPV de diferentes graus de conjugação.



(a)



(b)

Figura 11. Espectro de absorção da ML-PV PTHT/PSS/PTHT/PAH convertido a 200°C (a) e 110°C (b).

Analisando esses espectros observa-se que o tratamento térmico efetuado a mais alta temperatura produz as camadas de PPV mais convertidas, i.e., o espectro de absorção do PPV na região de 350 a 500nm é mais deslocado para o vermelho no caso

da conversão térmica a 200°C. Neste caso, pode-se afirmar que a rota descrita na figura 3(iii), para o filme de múltiplas camadas, é atingida quando o tratamento térmico é mais elevado do que o obtido quando usado o DBS como contra-íon do PTHT. Entretanto, espera-se um aumento da termo-oxidação, neste caso, com a presença de grupos carbonila (C=O) ao longo do PPV (LOURENÇO et. al., 2007). Estes defeitos diminuem consideravelmente a eficiência de emissão do PPV, o que é um fator importante para o funcionamento dispositivo fotovoltaico (MARLETTA, 2001).

4.3) Fotoluminescência

Na figura 12a são mostrados os espectros de fotoluminescência normalizados das amostras estudadas neste trabalho: filmes de PTHT/DBS e PSS/PTHT/PAH convertidos a 110 e 200 °C. Basicamente, os espectros apresentam quatros picos característicos do PPV. O primeiro a altas energias (~510nm) se refere às transições puramente eletrônicas e os outros três (~540, ~600 e ~650 nm) as replicas de fônon. Observa-se que os filmes tratados termicamente a mais alta temperatura apresentam um alargamento na forma de linha, característico de incorporação de defeitos estruturais.

A título de comparação de eficiência de emissão, os espectros de fotoluminescência foram corrigidos pela potencia absorvida:

$$Pot = 1 - 10^{-Abs} \quad (1)$$

onde *Abs* é a absorção do filme (Figura 12) no comprimento de excitação da amostra, neste trabalho, 457 nm.

A intensidade da fotoluminescência dos filmes poliméricos corrigida pela eq. 1 é apresentada na figura 12b. A maior intensidade é obtida para os filmes convertidos a 110 °C. Mais uma vez comprovando o efeito da conversão térmica no PPV em sua eficiência de emissão. Abaixo de 150 °C é esperado que os defeitos por termo-oxidação diminuam e que a camada ativa do dispositivo seja mais eficiente na emissão de luz (MARLETTA, 2001).

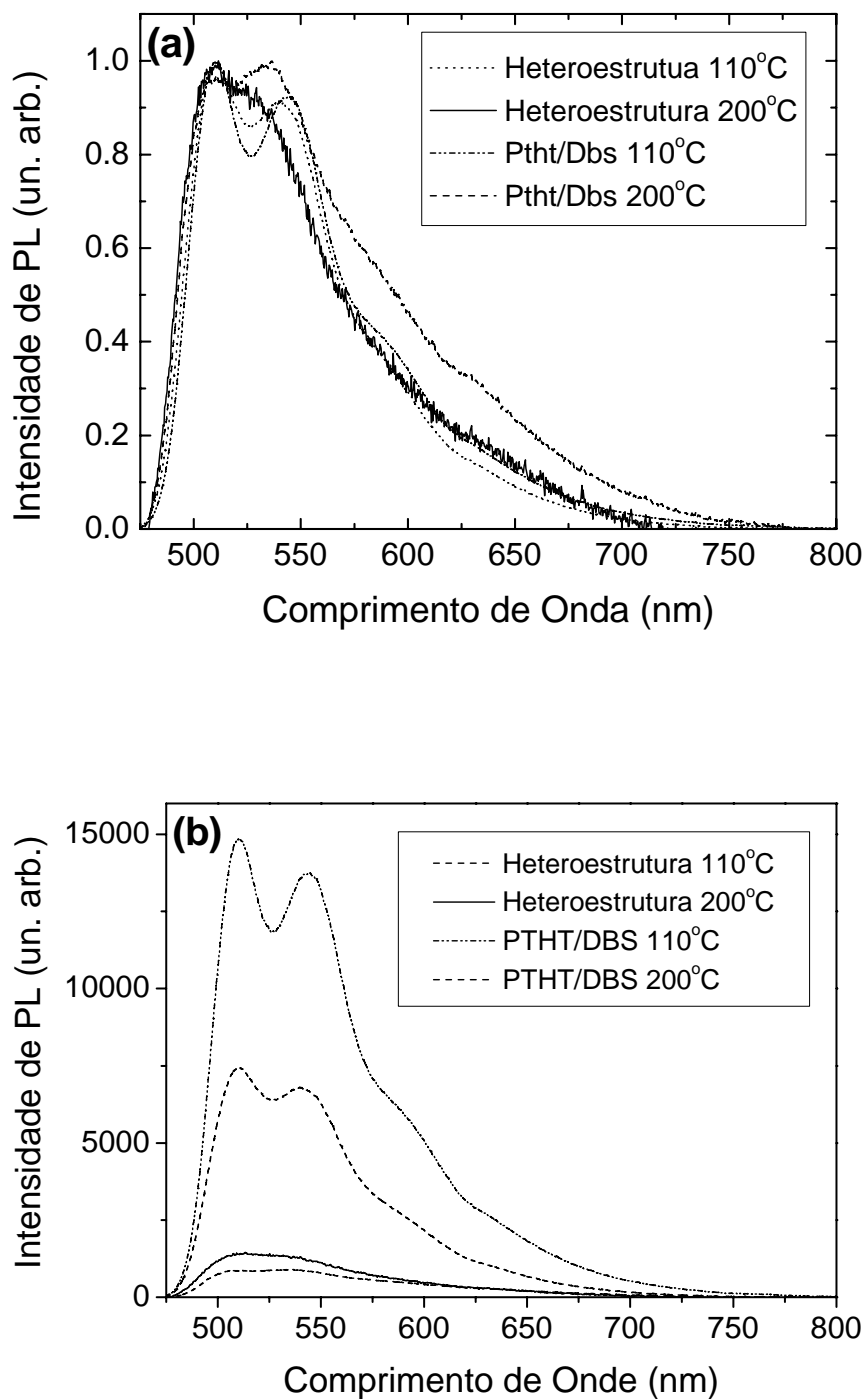
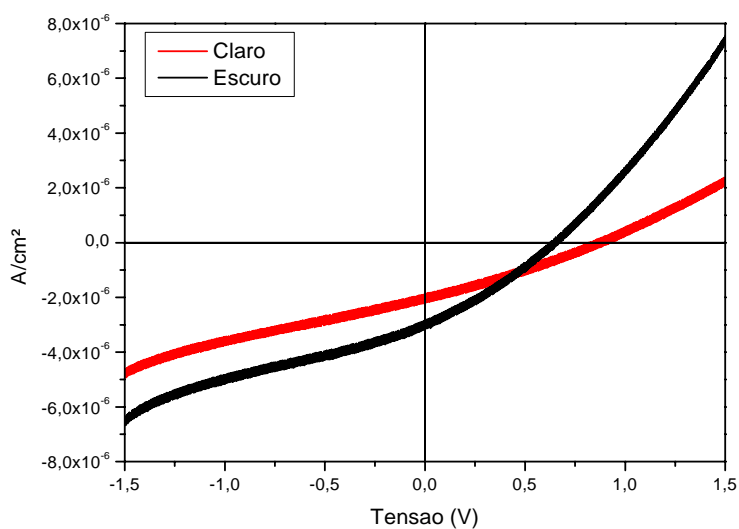


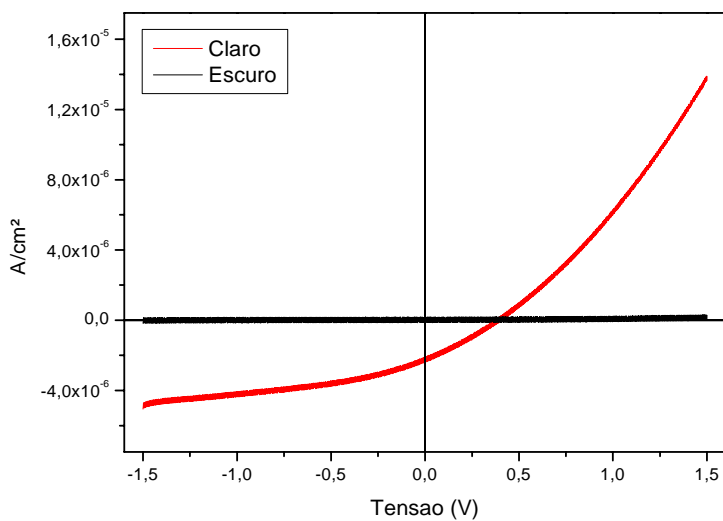
Figura 12. (a) Espectros de fotoluminescência normalizados das amostras de filmes PPV/DBS e PSS/PTPV/PAH de 100 camadas. (b) Intensidade de fotoluminescência pela potência absorvida para os filmes PPV/DBS e PSS/PPV/PAH de 100 camadas. Os filmes foram convertidos termicamente à 110°C e 200°C.

4.4) Caracterização elétrica

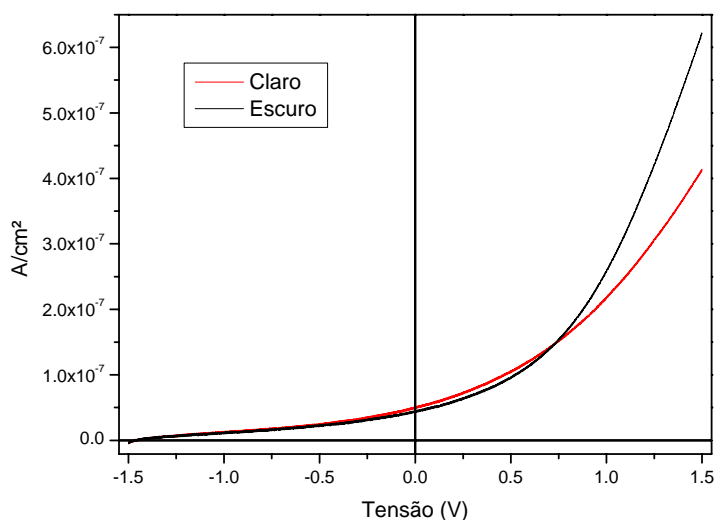
Para avaliar se os dispositivos apresentam o efeito fotovoltaico, a figura 13 apresenta as curvas de corrente (I) vs. tensão (V), sem e com iluminação. A curva da figura 13a se refere ao dispositivo ML-PV de FTO/PSS/PTHT/PAH.../Al e as curvas das figuras 13b e 13c são do dispositivo convencional FTO/PPV/DBS/Al convertidos a 110 °C e 200 °C, respectivamente. No caso da ML-PV a conversão térmica utilizada foi de 110 °C.



(a)



(b)



(c)

Figura 13. Curva característica de corrente por tensão para: (a) a ML-PV de FTO/PSS/PTHT/PAH..../Al tratado à 110°C, (b) o dispositivo FTO/PPV/DBS/Al tratado à 110°C, (C) o dispositivo FTO/PPV/DBS/Al tratado à 200°C. Curvas em preto obtidas no escuro e em vermelho sob iluminação.

Para a ML-PV, figura 13a, a tensão de operação do dispositivo diminui quando submetido à luz, curva em vermelho, o que significa que as cargas intrínsecas dos polieletrólitos são anuladas pelas cargas fotos geradas pelo polímero. O dispositivo FTO/PPV/DBS/Al (Fig. 13b) apresenta um gráfico característico de uma célula solar. No caso do dispositivo PPV/DBS convertido a 200°C o efeito fotovoltaico não é observado, figura 13c. Este resultado pode ser relacionado ao aumento considerável de defeitos estruturais do PPV, como observado indiretamente no alargamento de linha da fotoluminescência na figura 12a.

Os pares de valores de corrente - tensão podem ser utilizados para determinar onde a potência é máxima (P_{mp}), relacionada à tensão de máximo (V_{mp}) e corrente de máxima (I_{mp}). Para esses valores esta também associada uma resistência - R_{mp} . Essa potência máxima da célula é considerada uma característica do dispositivo. Entretanto, esta depende do acoplamento elétrico perfeito entre as células e a carga. A figura 14 mostra estes parâmetros em uma curva hipotética de um dispositivo que apresenta o

efeito fotovoltaico. Na qual, pode-se determinar também a tensão de circuito aberto (V_{oc}).

A corrente elétrica de curto circuito, I_{sc} , é definida como a máxima corrente produzida pela célula quando seus terminais estiverem fechados. As curvas acima (Fig. 13) e a determinação dos pontos I_{sc} , V_{oc} , I_{mp} , V_{mp} e P_{mp} são utilizadas para caracterizar eletricamente uma célula solar. Deste modo, podemos então determinar o Fator de Forma (FF), ou preenchimento da célula solar, pela equação 2.

$$FF = \frac{V_{mp}I_{mp}}{V_{oc}I_{sc}} \quad (2)$$

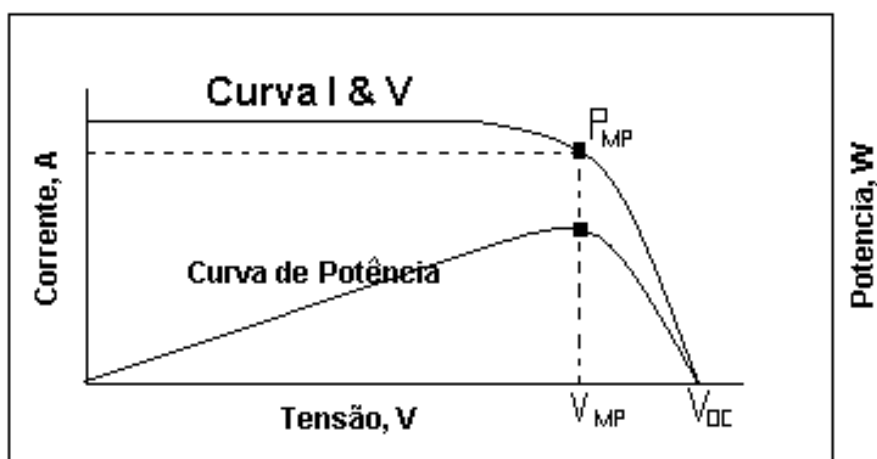
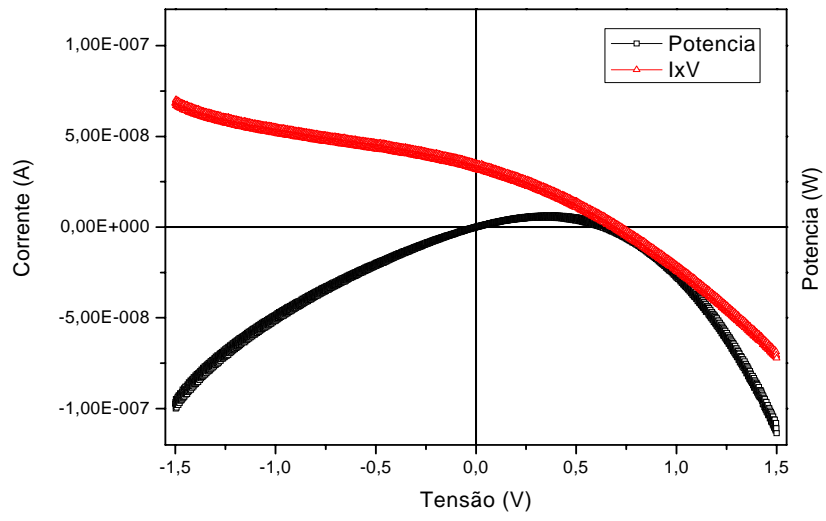


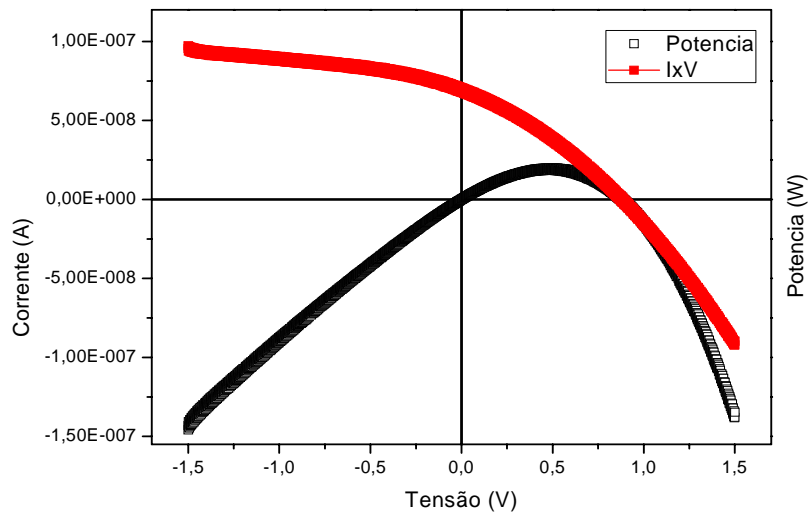
Figura 14. Curvas características de corrente *vs.* tensão ($I \times V$) e potência *vs.* tensão ($Pot \times V$) de uma fotocélula. Os parâmetros P_{mp} , V_{mp} e V_{oc} estão indicados.

O Fator de Forma (eq. 2) é uma grandeza que expressa quanto o polígono limitado pela curva I *vs.* V e pelos eixos cartesianos se aproxima de um retângulo. Quanto melhor esta aproximação, melhor será a qualidade e o rendimento da fotocélula, ou ainda, como se ela tendesse a trabalhar nos pontos onde a tensão e a corrente são máximas.

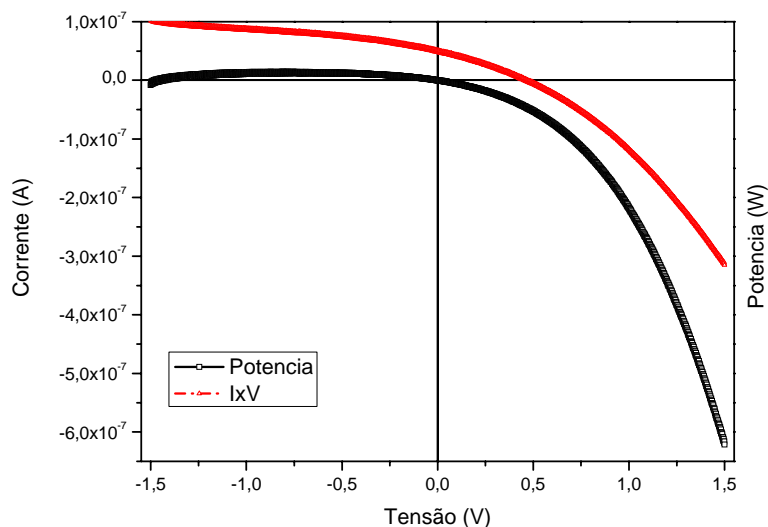
A seguir, na figura 15, foram calculadas as curvas de potência a partir das curvas da figura 13. São apresentados juntamente os gráficos de corrente por tensão, assim como a figura 14.



(a)



(b)



(c)

Figura 15. (a) Curva característica de corrente por tensão (vermelho) e de potência (preto) para a ML-PV de FTO/PSS/PTHT/PAH.../Al tratado à 110°C. (b) Curva característica de corrente por tensão (vermelho) e de potência (preto) para o dispositivo FTO/PPV/DBS/Al tratado à 110 °C. (c) Curva característica de corrente por tensão (vermelho) e de potência (preto) para o dispositivo FTO/PPV/DBS/Al tratado à 200 °C.

Considerando a potência da luz incidente P_{in} , que neste trabalho é de aproximadamente de 60 mW, o rendimento da fotocélula pode ser obtido pela relação abaixo.

$$\eta = \frac{I_{sc} V_{oc}}{P_{in}} \quad (3)$$

Na tabela 1 são mostrados os resultados para os três dispositivos. A Tabela apresenta os valores encontrados e calculados dos parâmetros V_{oc} , I_{sc} , FF e η , para os dispositivos ML-PV de FTO/PSS/PTHT/PAH.../Al tratado à 110°C e FTO/PPV/DBS/Al tratado à 110 °C e 200 °C.

Tabela 1. Cálculo do fator FF para os dispositivos estudados:

Amostra	V _{oc} (V)	I _{sc} (μA)	FF	η (%)
ML-PV (110°C)	0,71	0,03	0,27	1,3 x10 ⁻⁵
PTHT/DBS (110°C)	0,89	0,07	0,75	3,3 x10 ⁻⁵
PTHT/DBS (200°C)	0,45	0,05	0,00	0,0

Observa-se que para a ML-PV tem uma eficiência aproximadamente de 3 vezes menor que o dispositivo FTO/PPV/DBS/Al tratado à 110°C. Uma dificuldade encontrada em comum com as células solares orgânicas de monocamada ou bicamadas ativas é a produção de filmes poliméricos com baixa rugosidade, observado na literatura como uma forte influência para a melhora do Fator de Forma [BERNÈDE et al., 2005]. Como todos os experimentos foram realizados sob atmosfera e temperatura ambiente e, o tempo de exposição da célula na fonte de luz, não se pode comprovar uma degradação muito efetiva dos dispositivos. Mas como os polímeros fotoluminescentes estudados foto-degradam em atmosfera com O₂, é de se esperar uma oxidação no dispositivo e, conseqüentemente, a redução da eficiência da camada ativa (GEVORGYAN et al., 2008).

Os melhores rendimentos (~2-3%) para fotocélulas na literatura são para filmes finos da ordem de 20nm (BERNÈDE et al., 2005; OGAWA et. al., 2007 e GEVORGYAN et al., 2008), na tentativa de diminuir os defeitos estruturais quando são adsorvidos camadas por camada. Porém há um limite, pois não se pode variar muito a forma estrutural, somente o material utilizado.

5) Considerações finais

A utilização da técnica *Layer-by-Layer*, demonstram a possibilidade da fabricação de dispositivos fotovoltaicos multicamadas em um processo que não é auto-limitado. Isto é de fundamental importância quando se pretende produzir filmes com espessura da ordem de 100 nm, espessura típica de um dispositivo opto-eletrônico

orgânico.

A caracterização óptica e elétrica dos dispositivos demonstra um efetivo progresso sobre o desenvolvimento da célula fotovoltaica. De acordo com as medidas elétricas obtidas, figura 13, há uma eficiência 10^5 vezes menor que as medidas obtidas por BERNÈDE et al. Eficiência baixa, mas que deve ser analisada com alguns critérios, pois o projeto da célula não apresenta a complexidade da estrutura da célula solar da referência mencionada. Isto pode estar não somente relacionado com a configuração da célula, mas também pelo material orgânico utilizado. É importante considerar que a difusão do éxciton é apenas da ordem de 5-50 nm, para a maioria dos semicondutores orgânicos, durante seu tempo de vida (SUN, 2007). A geração só pode ocorrer se o espaço entre as camadas do polieletrólito e a camada ativa é dentro desta distância. Isto significa, no caso de bicamadas, só um pequeno volume junto à interface está ativo, pois a carga gerada é pequena. A célula de PPV analisada é composta somente pelo polímero fotoluminescente e um surfactante o DBS. Sem conter nenhum polieletrólito ou injetor de cargas no dispositivo. Já heteroestrutura apresentou uma diminuição na tensão de operação quando há incidência de luz em curto circuito. E mesmo nas condições de aplicação de ddp o dispositivo apresenta uma corrente que pode ser relacionada às cargas intrínsecas dos polieletrólitos. Com essas características pode-se desenvolver um foto-detector.

Finalmente, pode-se destacar a estabilidade da camada ativa polimérica (PPV), mesmo em condições ambientes. Esta estabilidade poderá ser utilizada no aumentando da escala de tempo útil do dispositivo até poder cumprir com normas industriais, que são requisitos essenciais para um maior progresso e comercialização de dispositivos de células solares orgânicas.

6) Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer as agências de fomentos que financiaram este projeto: FAPEMIG, CAPES e CNPq. Também estendem seus agradecimentos a Profa. Dra. Ana Flavia Nogueira e ao aluno de doutorado Msc. Luiz Carlos Pimentel Almeida do Laboratório de Energia Solar e Nanotecnologia do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP pela disponibilidade do simulador

solar e caracterização inicial dos dispositivos desenvolvidos neste trabalho.

7) Referências bibliográficas :

- BARLETTA, M. et. al. Surface appearance and mechanical strength of multi-layer polymeric films. *Progress in Organic Coatings*, v. 61, n. 1-2, p. 249–261, 2008.
- BERNÈDE, J. C.; DEROUICHE, H.; DJARA, V. Organic photovoltaic devices: influence of the cell configuration on its performances. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 87, n. 1-4, p. 261–270, 2005.
- BIANCHI, R. Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos. São Carlos. Tese (Doutorado em Física) – Universidade de São Paulo, 2002. 141 p.
- GEVORGYAN, S. A.; JØRGENSEN, M.; KREBS, F. C. A setup for studying stability and degradation of polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 92, n. 7, p. 736–745, 2008.
- LOURENÇO, J. M. C. et. al. Counterions in layer-by-layer films-influence of the drying process. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 313, n. 1, p. 26–33, 2007.
- MARLTETTA, A. Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz. São Carlos. Tese (Doutorado em Física) – Universidade de São Paulo, 2001. 184 p.
- OGAWA, M. et. al. Improvement in conductive and photovoltaic properties of layer-by-layer poly (*p*-phenylenebinylene) thin films by low-temperature conversion. *Applied Physics Letters*, v. 90, p. 223107-3, 2007.
- REINEKER, E. P.; HAKEN, H.; WOLF, H. C. *Organic Molecular Aggregates, Electronic Excitation and Interaction Processes* (Springer Series in Solid-State Sciences). Berlin: Springer-Verlag, 1983. 285 p.
- SUN, S. Polymer photovoltaic optimizations from exciton level. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 18, n. 11, p. 1143-1146, 2007.
- TURNER, J.; PARISI, A. V.; TURNBULL, D. J. Reflected solar radiation from horizontal, vertical and inclined surfaces: Ultraviolet and visible spectral and broadband behaviour due to solar zenith angle, orientation and surface type. *Journal*

of Photochemistry and Photobiology B: Biology, v. 92, n. 1, p. 29-37, 2008.

YOSHINO, K. et al. Novel Photovoltaic Devices Based on Donor-Acceptor Molecular and Conducting Polymer Systems. IEEE Transactions on Electron Devices v. 44, p. 1315-1324, 1997.